



717

111





PRÉCIS  
D'ANALYSE CHIMIQUE  
QUALITATIVE



PRÉCIS  
D'ANALYSE CHIMIQUE  
QUALITATIVE

PAR

C. H. GERHARDT ET G. CHANCEL

---

DEUXIÈME ÉDITION

PAR

**G. CHANCEL**

Professeur à la Faculté des sciences de Montpellier

OUVRAGE CONTENANT

LA DESCRIPTION DES OPÉRATIONS ET DES MANIPULATIONS  
GÉNÉRALES DE L'ANALYSE QUALITATIVE,  
LA PRÉPARATION ET L'USAGE DES RÉACTIFS, LES CARACTÈRES DES ACIDES  
ET DES BASES, LES ESSAIS AU CHALUMEAU, LA MARCHÉ DE  
L'ANALYSE QUALITATIVE, LA DÉTERMINATION DES SELS,  
L'ESSAI DES EAUX POTABLES ET L'ANALYSE DES EAUX MINÉRALES,  
L'ANALYSE DES MÉLANGES GAZEUX, L'ANALYSE IMMÉDIATE  
DES MATIÈRES VÉGÉTALES ET ANIMALES,  
LA RECHERCHE DES POISONS,  
L'EXPOSITION DE L'ANALYSE SPECTROMÉTRIQUE.

---

**Avec 148 figures dans le texte**



PARIS  
VICTOR MASSON ET FILS

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE

1862

Mr. Jno. 645.

## PRÉFACE.

---

L'accueil bienveillant fait à ce Précis m'imposait l'obligation d'en revoir avec soin les différentes parties, pour mettre cette nouvelle édition à la hauteur des derniers progrès de la science. Indépendamment des perfectionnements apportés dans les détails, l'ouvrage a reçu d'importantes additions qui en ont considérablement élargi le cadre.

On y remarquera une partie entièrement neuve consacrée aux opérations et aux manipulations générales de l'analyse qualitative.

La deuxième partie a été augmentée de la description d'un grand nombre de réactifs qui, s'ils ne sont pas tous indispensables, rendent du moins d'incontestables services dans les recherches analytiques.

Parmi les réactions dont traite la troisième partie, les unes sont tout à fait nouvelles, et les autres n'ont été décrites qu'après avoir été directement contrôlées par l'expérience.

La méthode d'analyse par la voie humide adoptée à l'université de Giessen, et enseignée depuis longtemps aux élèves dans presque tous les laboratoires, est exposée dans la quatrième partie de l'ouvrage, mais avec les changements qu'une longue expérience m'a démontrés nécessaires. M. le professeur H. Will a décrit cette méthode dans un travail spécial que j'ai souvent consulté avec fruit ; quelques-uns des tableaux qui se trouvent dans la publication de ce savant chimiste ont été reproduits dans mon livre, mais après avoir été modifiés dans les détails et réduits aux seuls corps que j'avais à prendre en considération.

Dans la cinquième partie, les principales améliorations portent sur la détermination des sels, l'analyse des eaux minérales, la recherche des poisons, et l'essai des taches de sang.

L'ouvrage se termine par l'exposition de la belle méthode d'analyse spectrométrique dont MM. Kirchhoff et Bunsen ont récemment doté la science.

Cent nouvelles figures, d'une rare perfection, que M. E. Wormser a bien voulu exécuter pour ce volume, faciliteront l'intelligence du texte et permettront de bien saisir la description des appareils.

**G. CHANCEL.**

MONTPELLIER, 15 novembre 1861.

---



# PRÉCIS

# D'ANALYSE CHIMIQUE

## QUALITATIVE

---

1. L'Analyse chimique a pour objet la détermination de la composition d'une matière quelconque. Elle est dite *qualitative*, lorsqu'elle ne considère dans une substance que la nature de ses parties constituantes, qu'elles soient simples ou composées, sans s'occuper de leurs proportions ; on l'appelle *quantitative*, lorsqu'elle enseigne la manière de séparer ces parties constituantes les unes des autres, et de déterminer leurs proportions en poids ou en volumes.

Toute recherche analytique commence évidemment par des déterminations qualitatives. Elles consistent en général à mettre la substance qu'on examine en contact avec des corps connus, appelés *réactifs*, et à provoquer ainsi des *réactions*, c'est-à-dire des phénomènes très-apparents, des changements d'état, de forme ou de couleur, dus aux combinaisons ou aux décompositions chimiques qui s'opèrent dans les corps mis en présence.

Les réactifs qu'on emploie à cet effet sont, dans la plupart des cas, des acides, des alcalis ou des sels très-communs dont la chimie élémentaire fait connaître les

propriétés, et qu'on trouve ordinairement dans le commerce, mais dans un état de pureté incomplète. Il est indispensable, lorsqu'on fait des analyses, de savoir purifier les réactifs.

Le plus souvent les réactifs sont employés en dissolution dans l'eau, et mis, sous cette forme, en contact avec la substance à analyser, également dissoute; on opère alors, comme on dit, *par voie humide*. Les dissolutions, les précipitations, et en général les phénomènes qu'on observe dans ce genre d'analyse, reviennent presque toujours à des *doubles décompositions*. Dans quelques cas l'analyse s'effectue *par voie sèche* : la substance à examiner et le réactif sont alors mis en présence, à l'état solide, avec le concours d'une forte chaleur; on produit ainsi des phénomènes de combustion ou de réduction, et même aussi des doubles décompositions, comme par la voie humide. Le *chalumeau* est un puissant auxiliaire pour ces essais par voie sèche.

Lorsqu'il s'agit d'appliquer les réactions, il est nécessaire de suivre une marche méthodique, sans cela on n'est jamais sûr de déterminer tous les éléments de la substance soumise à l'analyse, et même on s'expose quelquefois à confondre entre elles certaines parties constituantes. Cette marche méthodique est la même pour toutes les substances minérales, qu'elles soient des composés chimiques définis ou de simples mélanges : cependant on la modifie et l'on peut même l'abréger dans beaucoup de cas spéciaux, comme dans l'analyse des mélanges gazeux, des eaux minérales, et en général des matières où l'on est assuré d'avance de ne pas trouver certains éléments ou certains composés. Quant à l'analyse

qualitative des substances végétales et animales, elle rentre aussi dans les cas particuliers qui ne comportent pas l'application d'une méthode générale, et qui réclament même de la part de l'expérimentateur des connaissances très-solides en chimie organique.

Les recherches qualitatives, surtout quand elles portent sur des matières d'une composition complexe, exigent de l'opérateur beaucoup d'ordre, de patience, de persévérance, ainsi que des soins minutieux et une scrupuleuse attention. L'analyse chimique, dit Berzelius, met à l'épreuve tout à la fois les connaissances, le jugement et l'exactitude du chimiste. L'habitude de voir et de manier les substances facilite sans doute beaucoup les recherches et les rend bien plus expéditives, mais souvent aussi elle inspire une confiance exagérée, contre laquelle il faut se tenir en garde, car elle porte à négliger des essais dont le résultat peut être inattendu. Il importe donc, en général, de poursuivre l'analyse qualitative jusque dans ses moindres détails, et de soumettre à l'expérience toute conjecture quelque fondée qu'elle puisse paraître.

Quelques mots sur l'origine de l'analyse et sur l'importance qu'elle a prise depuis que la chimie est devenue une science positive, feront mieux apprécier les difficultés qu'on avait à vaincre pour arriver à la connaissance des moyens de recherche que possèdent aujourd'hui les chimistes.

**2. Historique.** — Les méthodes analytiques n'ont atteint leur perfection actuelle que depuis un petit nombre d'années. Presque inconnues il y a un siècle, elles forment maintenant une branche spéciale de la chimie

qui naquit en France à la suite des immortels travaux de Lavoisier, et se développa ensuite rapidement dans toute l'Europe.

Que pouvait être l'analyse avant cette époque mémorable, si ce n'est un certain nombre de procédés sans liens scientifiques, absolument dénués de principes positifs.

Les notions que l'on avait sur la matière étaient si incomplètes et souvent si fausses que l'on ne voyait rien d'immuable dans l'essence des corps et que l'on admettait, par exemple, que la silice pouvait se transformer en alumine. On ne savait rien, ou presque rien, sur la nature de l'air et de l'eau, ces grands milieux dans lesquels s'accomplissent la plupart des phénomènes chimiques. Enfin, on méconnaissait entièrement cet axiome fondamental que dans toute décomposition le poids initial de la matière sur laquelle on opère, est nécessairement égal à la somme des produits fournis par la réaction. Évidemment l'analyse proprement dite n'a pu devenir sérieuse que du moment où Lavoisier, ayant formulé cette grande vérité que « dans la nature, rien ne se perd, rien ne se crée, » donna le premier aux chimistes la loi de la précision qu'ils doivent apporter dans leurs travaux.

Toutefois, il faut aussi reconnaître l'heureuse influence exercée par l'opiniâtreté et la sagacité que les alchimistes ont su mettre dans beaucoup de leurs recherches. Non-seulement on leur doit une foule de documents utiles, mais ils nous ont même légué quelques procédés dont la science moderne tire encore le plus grand profit. Ces procédés se rattachent particulière-

ment aux essais par la voie sèche qui, sous le nom de *Docimasie*, constituent un art dont l'origine remonte à une époque fort reculée.

Les anciens savaient déjà déterminer, sur de petites quantités de matière, la richesse et le rendement des minerais d'or et d'argent. L'opération si ingénieuse de la coupellation leur était connue dans tous ses détails, et Geber, fondateur de l'école des chimistes arabes, la décrit dès le huitième siècle avec une clarté et une précision remarquables. Peu à peu les faits se multiplient, les moyens d'essai deviennent de plus en plus exacts, et l'on voit, dans le cours du dix-huitième siècle, s'introduire l'usage du chalumeau pour l'étude de la composition qualitative des minéraux. Ce genre d'essai acquit bientôt en Suède, entre les mains de Bergman et de Gahn, toute la perfection dont il était susceptible.

Ce n'est en réalité qu'au dernier siècle que les réactions de la voie humide fixent l'attention sérieuse des chimistes et s'imposent comme un puissant moyen d'investigation. D'abord obscures et confuses, ces réactions deviennent bientôt, par une observation mieux dirigée, suffisamment sensibles et fidèles pour pouvoir être appliquées avec succès à la détermination de la plupart des substances que contiennent les eaux minérales; détermination que Duclos avait déjà commencée à Paris au dix-septième siècle(1). Une fois créée, l'*analyse par les dissolvants* ne tarde pas à prendre plus d'extension. Les liqueurs d'épreuve, les *intermédiaires*, comme on appelle alors les réactifs, se multiplient considérablement. Les

(1) Voy. FOURCROY, *Système des connaissances chimiques*, I, 20

doubles décompositions commencent à être interprétées logiquement. Le phénomène de la précipitation est étudié avec soin, on en décrit toutes les circonstances, on cherche à préciser ce qui s'y passe, à en saisir les résultats et les causes, et l'on parvient à le faire naître à volonté dans une foule d'opérations. Dès lors l'emploi des réactifs est destiné, non-seulement à signaler la présence des diverses substances définies, mais aussi à en opérer quelquefois la séparation et le dosage. Les écrits du milieu du dernier siècle abondent sur ce sujet en renseignements curieux ; on en trouve particulièrement de fort précis dans les ouvrages de Macquer, le dernier et le plus illustre représentant français de la doctrine du phlogistique.

Le mouvement des idées qui se manifeste dans la seconde moitié de ce siècle imprime à la chimie une direction toute nouvelle. Les procédés analytiques se ressentent de cette puissante impulsion et les progrès de la science générale préparent et assurent les perfectionnements qu'ils doivent bientôt acquérir. Parmi les chimistes célèbres de cette grande époque, dont les travaux se rattachent plus particulièrement à l'analyse, on remarque : Bergman en Suède, Klaproth en Allemagne, Kirwan en Angleterre, Proust et Vauquelin en France.

Proust, doué d'une extrême habileté dans l'art des manipulations, détermina la composition d'un grand nombre de substances définies avec une précision qui aurait pu suffire à fonder la loi des nombres proportionnels (1). Vauquelin, très-familiarisé avec les effets des réactifs, s'attachant à déterminer la composition qualitative

(1) Voy. DUMAS, *Philosophie chimique*, p. 220.

et quantitative des minéraux, fut conduit aux belles découvertes du chrome et de la glucine. On a aussi de lui un travail fort important, publié en 1799 sous le titre de *Réflexions sur l'analyse des pierres en général et sur les résultats de plusieurs de ces analyses*, dans lequel il insiste sur les relations intimes qui lient la minéralogie à la chimie, et décrit avec beaucoup de clarté la manière de procéder à l'analyse des silicates (1). Klaproth de son côté s'occupait du même sujet avec un succès égal; on peut dire qu'avec Proust et Vauquelin il concourut à poser les bases du système actuel de minéralogie et à consolider l'œuvre déjà si bien ébauchée par Cronstedt, Bergman et Kirwan.

Malgré ces riches matériaux, la science ne possédait point encore une méthode générale d'analyse; c'est à Thenard qu'était réservée la gloire de la créer. Cet illustre chimiste, saisissant les liens de tous les procédés épars décrits par ses devanciers, en conçut en quelque sorte l'unité, et fut le premier à les réunir en corps de doctrine et à les formuler en principes généraux. On les trouve exposés dans le quatrième volume de son *Traité*, sous le titre de *Principes généraux de l'Analyse chimique*. Jusqu'alors nul ouvrage de ce genre n'avait été composé; aussi, cette partie du *Traité* de Thenard, qui parut en 1816, eut-elle dans la science un tel retentissement qu'une traduction spéciale en fut faite en Allemagne, dès 1818, sous le titre de : *Anleitung zur chemischen Analyse* (2). M. Persoz a fait ressortir avec netteté le caractère fondamental de la marche analytique de Thenard en la

(1) *Annales de chimie*, 1<sup>re</sup> série, XXX, 66.

(2) L'ouvrage en entier ne fut traduit qu'en 1825.

désignant sous le nom de *méthode d'élimination générique*. Elle consiste à partir du problème le plus complexe et à supposer que la substance proposée renferme tous les corps connus. Si ceux-ci ne se trouvent point à l'état salin, on les y fait passer par des opérations préliminaires, de manière à combiner toutes les bases avec un acide déterminé, et tous les acides avec une base également déterminée. Par là, on est conduit à se livrer à deux genres de recherches : à celle des corps qui font fonction de base, et à celle des corps qui font fonction d'acide. A l'aide de quelques réactifs généraux on établit alors, dans chacune de ces classes, un certain nombre de groupes, que l'on subdivise ensuite de plus en plus en leur appliquant des réactions spécifiques convenablement choisies. Enfin, l'examen des propriétés caractéristiques du dernier produit de l'opération permet de conclure si l'on a affaire à tel corps connu ou à tel corps nouveau. Ainsi, de séparation en séparation on doit arriver du problème le plus compliqué au problème le plus simple, et cela en mettant sans cesse en opposition les caractères respectifs de tous les corps (1).

Cette marche, aussi sûre que rationnelle, ne pouvait manquer de passer immédiatement dans la pratique. Les grands travaux de Berzelius, et ceux de tant d'autres chimistes célèbres, en ont sans doute élargi le cadre et modifié les détails, mais ils n'en ont altéré ni les bases, ni le caractère. L'extension de plus en plus grande que prennent, à notre époque, les recherches analytiques, l'intérêt général qui s'y attache par suite des services in-

(1) Voy. PERSOZ, *Introduction à l'étude de la chimie moléculaire*, page 758. Strasbourg, 1839.

cessants qu'elles rendent tant à la science pure, qu'à la médecine, à la pharmacie, à l'agriculture et à l'industrie, imposent aux chimistes le devoir de ne pas méconnaître les titres du fondateur de l'analyse. Une lecture attentive des divers chapitres qui composent le Précis de Thenard permet d'affirmer que ce travail est non-seulement le point de départ de tous les ouvrages qu'on a faits depuis sur ce sujet tant en France qu'à l'étranger, mais qu'il contient déjà les principes de la marche systématique qu'on suit encore de nos jours. Ajoutons que la supériorité du talent d'exposition qui distinguait Thenard attirait à son cours d'analyse du Collège de France les hommes avides de science de toutes les nations ; aussi nul mieux que lui n'était fait pour vulgariser les principes que son esprit généralisateur avait conçus avec tant de méthode.

Depuis cette époque, les méthodes n'ont cessé de s'étendre et de se développer ; les procédés sont devenus plus précis, et assez simples en même temps pour pouvoir être exécutés dans les laboratoires les plus modestes. Ces progrès, qui rendent les études analytiques aussi utiles qu'attrayantes, aussi instructives que peu dispendieuses, permettent de les recommander à tous ceux qui désirent à la fois acquérir des connaissances solides en chimie générale, et se familiariser dans l'art de bien conduire des opérations délicates.

3. Ce volume est consacré à l'exposition des principes élémentaires de l'analyse qualitative. Il est divisé en cinq parties, savoir :

PREMIÈRE PARTIE. — On y trouve la description des opérations les plus importantes et des indications gé-

nérales sur le matériel d'un laboratoire d'analyse.

DEUXIÈME PARTIE. — Elle comprend l'étude des *réactifs*, leur préparation, leur usage, la manière de reconnaître leur pureté, etc.

TROISIÈME PARTIE. — Elle a pour objet l'étude des *réactions* que présentent avec les réactifs les acides, bases et sels les plus usuels; elle renferme également l'indication des minéraux et des produits industriels dans lesquels se rencontrent ces composés.

QUATRIÈME PARTIE. — Elle contient la description de la *méthode générale* qu'on peut appliquer pour l'analyse de toutes les substances minérales par voie humide, ainsi que les règles à suivre pour l'emploi du chalumeau dans les essais par voie sèche.

CINQUIÈME PARTIE. — Elle renferme les méthodes qu'on emploie dans quelques analyses spéciales, comme celle des sels définis, des mélanges gazeux, des eaux minérales, des matières végétales et animales, etc.

---

# PREMIÈRE PARTIE

## OPÉRATIONS ET MANIPULATIONS GÉNÉRALES.

4. Cette partie a pour objet de faire connaître les opérations et les manipulations qui se présentent le plus fréquemment dans les travaux d'analyse. On y trouvera aussi la description des instruments, des appareils, et en général des principaux agents mécaniques qui font partie du matériel d'un laboratoire de chimie.

### I

#### DU LABORATOIRE.

5. Les opérations analytiques sont, à la fois, les plus utiles, les plus instructives et les moins dispendieuses, de toutes celles que la chimie nous offre. En effet, dans une pièce garnie d'une table, on peut, à l'aide d'une lampe, d'un certain nombre de tubes, de fioles, de capsules, et de quelques appareils très-simples, répéter les expériences fondamentales de l'analyse qualitative. Il est bien peu d'essais que l'on ne puisse exécuter avec succès dans les laboratoires des pharmaciens ou dans ceux qui sont annexés à la plupart des établissements industriels. Ce n'est donc que lorsqu'on veut se livrer exclusivement

à la pratique de l'analyse et pouvoir aborder indistinctement toutes sortes de recherches, qu'un laboratoire spécial devient nécessaire. Ceci posé, nous allons donner la description d'un laboratoire assez complet, tel que le doit posséder le chimiste qui veut se livrer à des travaux plus étendus ; de cette façon, chacun sera à même de s'organiser selon ses besoins ou la direction de ses études.

6. Le laboratoire, c'est-à-dire le lieu où le chimiste exécute ses opérations, doit, autant que possible, être établi dans une pièce bien éclairée et à l'abri de l'humidité ; il faut aussi qu'on puisse y renouveler l'air à volonté par le moyen de deux ouvertures opposées. On fait construire, sur le côté où se trouve la cheminée, une hotte assez élevée pour qu'on puisse passer dessous librement et aussi étendue que le comporte la grandeur de la pièce. Pour obtenir un tirage convenable, il est nécessaire que le conduit de la cheminée soit suffisamment rétréci et aussi haut qu'il est possible. Au-dessous de la hotte on fait établir une paillasse de même longueur, et d'environ 8 décimètres de hauteur, sur 7 de profondeur, que l'on fait recouvrir de carreaux vernissés. Une des extrémités de la paillasse doit être réservée pour un bain de sable ; à l'autre on établit une forge alimentée par un soufflet à double vent, d'une grandeur moyenne, que l'on place le plus commodément suivant la disposition des lieux. Les espaces formés par les jambages qui supportent la paillasse sont très-commodes pour recevoir le charbon et le menu bois ; il est bon d'en réserver un ou deux comme endroit de décharge où l'on relègue les fourneaux portatifs, des briques, de l'argile, du sable

et d'autres choses embarrassantes dont on ne se sert pas actuellement, mais, qui étant nécessaires dans un

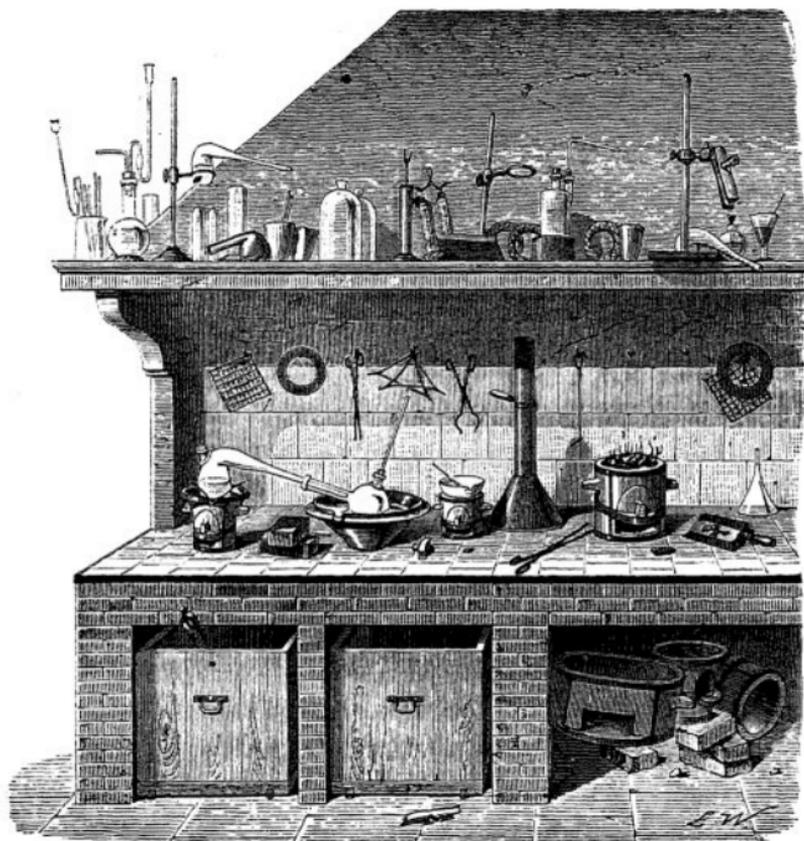


Fig. 1.

grand nombre de cas, doivent constamment se trouver à la portée de l'opérateur (*fig. 1*).

Il doit y avoir sous la cheminée à une hauteur convenable au-dessus de la paillasse, une tringle de fer ou des clous à crochets scellés dans le mur; on y suspend les pelles à charbon, les pinces, les triangles, les grilles

en fil de fer, les verges de fer et autres outils qui servent à arranger le charbon, à manier les creusets ou à supporter les vases dans lesquels on fait bouillir ou évaporer les liquides.

Les côtés libres du laboratoire doivent être garnis d'armoires vitrées et munies de rayons de différentes grandeurs sur lesquels on place les flacons et les bocaux destinés à contenir les produits ; ces flacons et ces bocaux doivent être bouchés et étiquetés avec soin. Au-dessus de ces armoires on place les cornues, les matras, les fioles à fond plat, les flacons, les creusets, etc.

Au milieu du laboratoire doit se trouver une grande table sur laquelle on fait les mélanges, les dissolutions, les précipitations, les filtrations, en un mot toutes les opérations qui ne demandent point le secours du feu, si ce n'est celui des lampes à alcool. Il est bon que cette table soit munie de plusieurs tiroirs divisés en compartiments, dans lesquels on place un assortiment de bouchons de liège et de tubes en caoutchouc, une collection de limes et de queues-de-rats, du papier à filtrer, etc.

Les cuves à eau et à mercure, destinées aux manipulations sur les gaz, doivent être placées dans le lieu le plus éclairé du laboratoire.

Dans un des coins du laboratoire doit se trouver une fontaine à eau commune au-dessus d'une auge à laver munie de son dégorgeoir. Dans un autre on place des billots de bois qui servent à supporter un mortier de fer ou de fonte et un tas d'acier.

On accroche à proximité du mortier des tamis de différentes grandeur et finesse, et dans le voisinage du tas d'acier, le marteau à planer, des limes, pinces, tenailles,

ciseaux, cisailles, et autres outils nécessaires pour travailler les métaux et leur donner la forme qu'exigent les opérations auxquelles on désire les soumettre. Il faut aussi réserver une place convenable pour la lampe d'émailleur dont on ne saurait se passer dans un laboratoire. Quant aux réactifs proprement dits (voy. Deuxième partie), ils doivent être réunis dans une boîte à compartiments, que l'on place à proximité de la table destinée aux manipulations. Le fréquent usage que l'on fait de l'eau distillée nécessite pour celle-ci une fontaine spéciale en verre munie d'un robinet en étain.

Quand on a beaucoup d'analyses à faire, et surtout des analyses quantitatives, il est fort utile d'avoir une petite pièce séparée, mais de plain-pied avec le laboratoire. On y place les balances de précision, le baromètre, la machine pneumatique et les autres instruments que les vapeurs acides pourraient altérer.

7. Nous ne saurions mieux terminer cet article qu'en recommandant aux commençants les excellents préceptes, posés par Macquer, pour la tenue d'un laboratoire (1).

« Il faut bien se persuader, dit-il, que l'arrangement, l'ordre et la propreté sont essentiellement nécessaires dans un laboratoire. Toutes les fois qu'on se sert d'un vase quelconque, il faut le laver avec soin et le remettre à sa place : on doit mettre des étiquettes sur toutes les substances, tous les mélanges et produits d'opérations que l'on conserve dans des flacons ou autrement. Il faut les examiner, les nettoyer et renouveler de temps en

(1) MACQUER, *Dictionnaire de chimie*.

temps les étiquettes. Quelque insignifiants et quelque fatigants que paraissent ces soins, ils sont cependant les plus importants, et souvent les plus négligés. Lorsqu'on est sérieusement engagé dans une recherche, les expériences se succèdent avec rapidité : quelques-unes semblent décider la question, et d'autres suggérer de nouvelles idées. On ne peut s'empêcher de les poursuivre immédiatement ; on passe de l'une à l'autre croyant qu'on pourra toujours facilement reconnaître les produits de la première expérience ; on néglige de les mettre en ordre ; on poursuit avec empressement les dernières expériences : cependant les vases dont on s'est servi, les flacons, les verres, etc., s'accumulent au point qu'on ne peut plus s'y reconnaître, ou que le chimiste n'a plus que des doutes et des incertitudes sur la nature des premiers produits qu'il a obtenus. Le mal s'accroît encore si l'on entreprend une nouvelle série d'opérations qui embarrassent le laboratoire, ou si l'on est obligé de s'éloigner pour quelque temps : alors tout devient confusion, et il arrive souvent qu'on perd le fruit de beaucoup de travail, et qu'on est obligé de rejeter presque tous les produits de ses expériences.

« Le seul moyen d'éviter ces inconvénients est de procéder avec le soin et les précautions déjà recommandés. Il est vrai qu'il est très-désagréable et très-difficile de s'arrêter continuellement au milieu des recherches les plus intéressantes, et de perdre un temps précieux à nettoyer des vases, à les arranger, et à y placer des étiquettes ; ces occupations sont ennuyeuses, dégoûtantes même, mais nécessaires. Les personnes qui peuvent avoir un aide sur l'intelligence et l'exactitude duquel elles

puissent compter, évitent la plupart de ces embarras ; mais elles n'en doivent pas moins veiller par elles-mêmes à l'exécution de tous ces détails, quelque minutieux qu'ils paraissent ; car toutes ces précautions sont d'une si grande importance, que nous ne devons nous en rapporter qu'à nous-mêmes. Elles deviennent d'ailleurs indispensables lorsque les expériences doivent rester secrètes, au moins pour quelque temps, ce qui arrive fréquemment en chimie. »

## II

## INSTRUMENTS, USTENSILES ET APPAREILS.

8. On trouvera, dans le second volume de cet ouvrage, tout ce qui est relatif aux instruments et appareils dont on fait usage en analyse quantitative. Nous ne décrirons ici que les vases et ustensiles que nécessitent plus particulièrement les opérations de l'analyse qualitative.

9. **Mortiers.**—Plusieurs mortiers sont nécessaires dans



Fig. 2.



Fig. 3.

un laboratoire : il en faut un de fer, ou de fonte, pour concasser et pulvériser les corps (*fig. 2 et 3*) ; deux de

porcelaine et un de verre, pour broyer les sels et faire les mélanges (*fig. 4*); enfin, un en agate pour porphyriser



*Fig. 4*

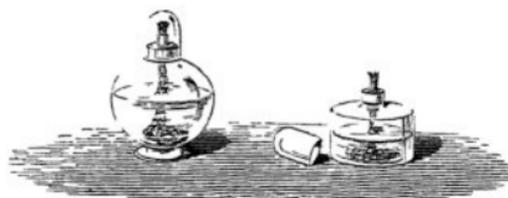


*Fig. 5.*

les substances très-dures, et les réduire en poudres impalpables (*fig. 5*).

**10. Tamis.** — Les tamis de crin et de soie sont nécessaires pour obtenir en poudre, d'une grosseur uniforme, les substances que l'on a d'abord pilées ou broyées dans les mortiers. On doit en avoir plusieurs de différentes grandeurs et de différente finesse.

**11. Lampes à alcool.** — Les lampes à alcool fournissent un moyen de chauffage extrêmement commode, et permettent d'exécuter sur une table des évaporations, des ébullitions, des calcinations, etc. Pour toutes les opérations qui n'exigent pas une chaleur intense, on se



*Fig. 6.*

sert de lampes fort simples de verre ou de cristal, ayant la forme représentée dans la figure 6.

Ces lampes sont munies d'un couvercle de verre, usé à frottement, que

l'on ne doit pas négliger de mettre des qu'on cesse de s'en servir; sans cette précaution l'alcool s'évaporerait, et la mèche, s'imprégnant d'eau, refuserait de s'allumer immédiatement. La figure 7 représente une lampe, qui ne diffère des précédentes, qu'en ce qu'elle porte latéralement une tubulure bouchée à l'émeri, par laquelle il



Fig. 7.



Fig. 8.

est facile d'introduire l'alcool. On fait aussi des lampes de métal, munies d'un manche qui permet de les tenir avec la main (fig. 8); elles sont d'un usage fort commode dans beaucoup d'expériences.

Les vases qu'on veut chauffer au moyen de ces lampes, doivent, en général, être posés sur des *supports* particuliers. La figure 9 représente un support très-simple dont on se sert fréquemment, lorsque le vase peut être exposé brusquement à toute la chaleur de la flamme. Dans bien



Fig 9

des cas, cependant, il est nécessaire de chauffer les vases lentement et graduellement, ou de ne les sou-

mettre qu'à une chaleur modérée. Pour réaliser ces

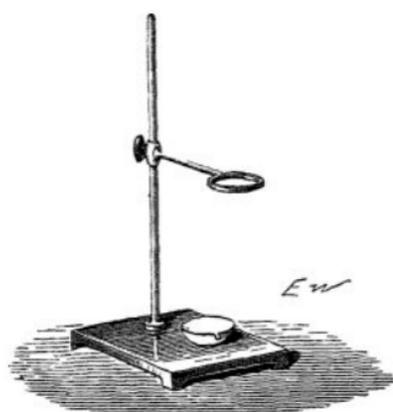


Fig. 10.

conditions, on emploie un support qui peut glisser le long d'une tige verticale à laquelle on le fixe, à la hauteur voulue, au moyen d'une vis de pression (fig. 10). Quand il est utile de chauffer un ballon sans le placer sur un anneau métallique, on le maintient à une distance déterminée de

la flamme au moyen du support représenté dans la figure 11.

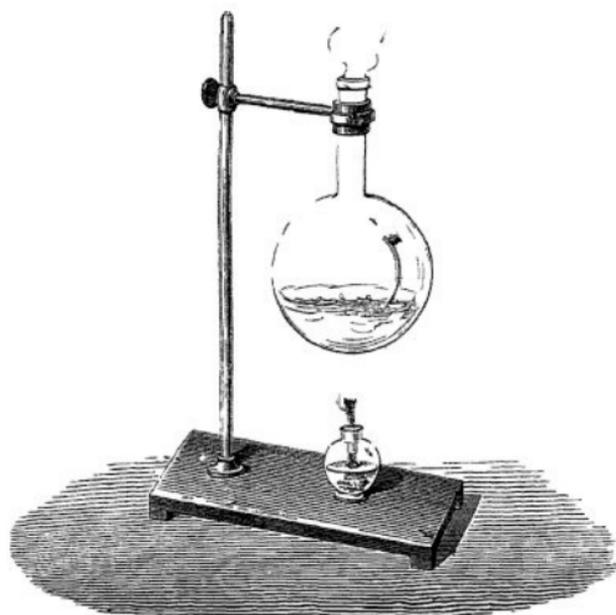


Fig. 11

12. Il arrive souvent que les courants d'air agitent la

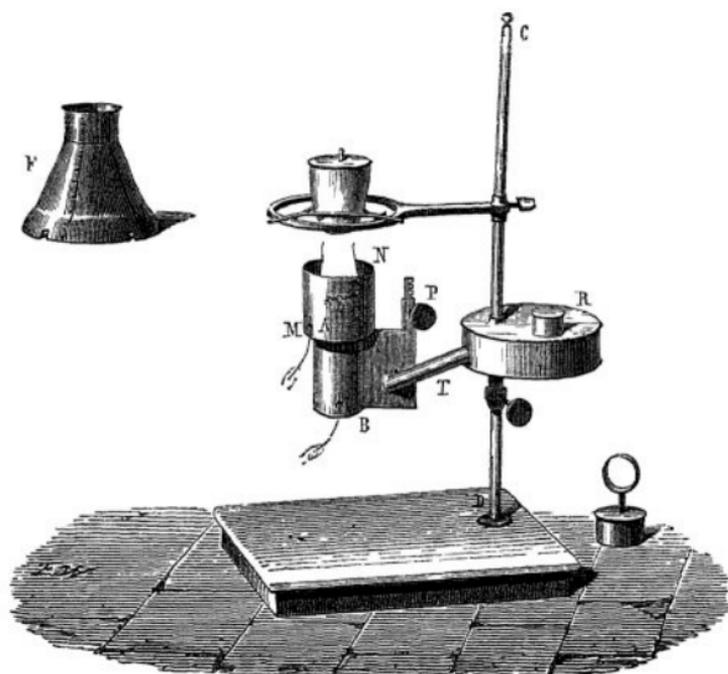
flamme et rendent ce moyen de chauffage très-irrégulier. On peut facilement obvier à cet inconvénient, en plaçant la lampe dans un cylindre de tôle qui fait en même temps l'office de support (*fig. 12*).

Des ouvertures pratiquées à la base de ce manchon donnent à l'air un libre accès ; le triangle, destiné à supporter le vase que l'on chauffe, peut glisser dans des rainures verticales qui



*Fig. 12.*

permettent de l'abaisser ou de l'élever à volonté. Si l'on



*Fig. 13.*

veut soumettre une substance à une chaleur ménagée

ou évaporer un liquide sans le faire bouillir, on place dans le manchon un écran de toile métallique qui coupe la flamme vers les deux tiers de sa hauteur.

13. Les lampes simples à alcool ne donnent qu'une chaleur peu intense, et insuffisante pour beaucoup d'opérations analytiques. Les attaques, les fusions, les incinérations, certaines calcinations, exigent l'emploi des lampes, dites à double courant d'air, qui permettent d'obtenir une température bien plus élevée. Les constructeurs ont disposé ces lampes de bien des manières différentes. Le système représenté dans la figure 13 est un

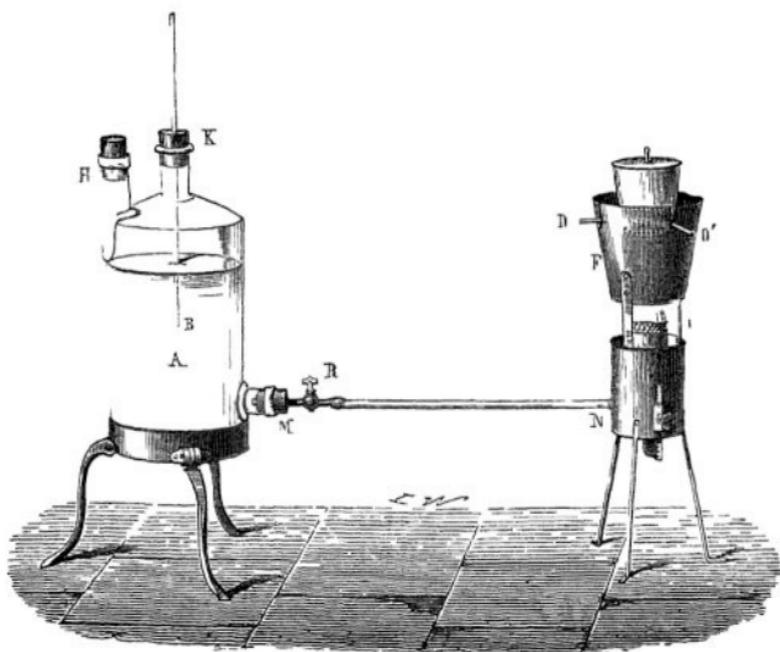


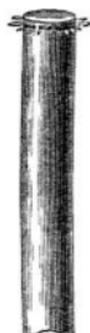
Fig. 14.

des plus usités ; il est commode, en ce que la lampe peut se mouvoir le long d'une tige verticale à laquelle s'adapt-

tent également les supports destinés à supporter les creusets et les capsules. Mais la disposition qui doit être préférée à toute autre, est celle indiquée dans la figure 14; le réservoir, étant un flacon de Mariotte, permet à l'alcool de s'écouler d'une manière constante et de se maintenir à la même hauteur dans le porte-mèche. On trouvera dans le volume consacré à l'analyse quantitative (p. 75 et suiv.), ce qui concerne la description et l'usage de ces lampes.

**14. Lampes à gaz.** — Dans les laboratoires où le gaz de l'éclairage peut être employé comme combustible, on a divers appareils qui remplacent avec avantage les lampes à alcool.

L'appareil dont on fait usage dans les expériences qui exigent une chaleur modérée, consiste en un cylindre creux (*fig. 15*), fermé à l'une de ses extrémités et vissé par l'autre sur un pied portant une tubulure latérale. Le gaz, conduit par un tube de caoutchouc jusqu'à cette tubulure, ordinairement munie d'un robinet régulateur, s'échappe en aigrettes lumineuses par la série circulaire de petits trous pratiqués, comme le montre la figure, dans la partie supérieure de la paroi cylindrique.



*Fig. 15.*

La lampe à gaz représentée dans la figure 16 fournit une chaleur bien plus intense. Elle diffère de la précédente en ce que le tube vertical n'a qu'un seul orifice à l'extrémité supérieure, et présente à sa partie inférieure de petits trous *a* donnant accès à l'air. Le gaz pénétrant avec force dans le tube creux, par une ouverture étroite

détermine en *a* une aspiration et s'échappe, intimement mélangé à l'air, par l'orifice supérieur où il peut être en-

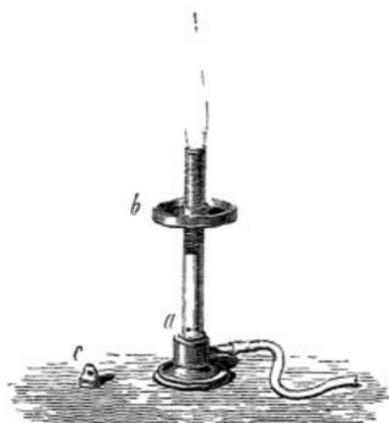


Fig. 16.

flammé sans danger. Grâce à cette disposition ingénieuse, l'appareil de M. Wiesnegg donne une flamme dont le pouvoir calorifique est comparable à celui des meilleures lampes à double courant d'air.

Quand on veut répartir la chaleur sur une plus grande surface, on adapte

la petite pièce *c* sur l'extrémité du tube vertical. Cet ajustage conoïde, présentant, outre son orifice terminal,



Fig. 17.

quatre ouvertures latérales, donne une flamme multiple qui est très-convenable pour un grand nombre d'opérations. Enfin, l'écran circulaire *b*, dans lequel s'engage la vis tracée sur la moitié supérieure du tube creux, est

destiné à supporter un manchon recouvert d'une toile métallique (*fig. 17*); on en fait usage pour chauffer les vases que l'on ne veut soumettre qu'à une chaleur modérée.

**15. Fourneaux.** — Toutes les opérations en petit s'exécutent commodément sur les lampes à alcool ou à gaz, mais lorsqu'on doit traiter des quantités un peu considérables de matière, le chauffage au charbon, dans des

fourneaux, devient indispensable. Les fourneaux dont on se sert dans les laboratoires sont en terre cuite; leur forme et leur dimension varient suivant l'usage auquel on les destine.

Les *fourneaux évaporatoires* sont d'une seule pièce comprenant un foyer et un cendrier; on les fait tout à fait cylindriques (*fig. 18*), ou évasés vers le haut et portant alors sur leur pourtour supérieur des échancrures qui livrent passage aux produits de la combustion (*fig. 19*). Ces fourneaux sont munis de deux portes,



Fig. 18.

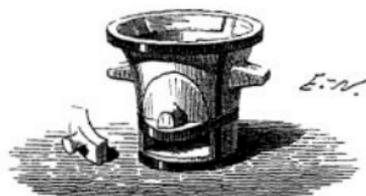


Fig. 19.

qui s'adaptent, l'une au cendrier, et l'autre au foyer à la hauteur de la grille. La figure 20 représente un petit fourneau à *manche*, d'un usage commode pour toutes les expériences qui ne demandent qu'une faible chaleur. Il est bon que tous ces fourneaux soient garnis de cercles de fer destinés à les soutenir quand le feu les a fait fendre.



Fig. 20.

On doit avoir plusieurs fourneaux de ce genre, de différentes grandeurs; ils servent non-seulement à évaporer les liquides dans des capsules, mais aussi à les distiller dans des cornues, et à les faire bouillir dans des fioles ou dans des ballons. Pour effectuer des fusions et

des calcinations dans des creusets, il est, en général, nécessaire de mettre sur le fourneau une cheminée de tôle,

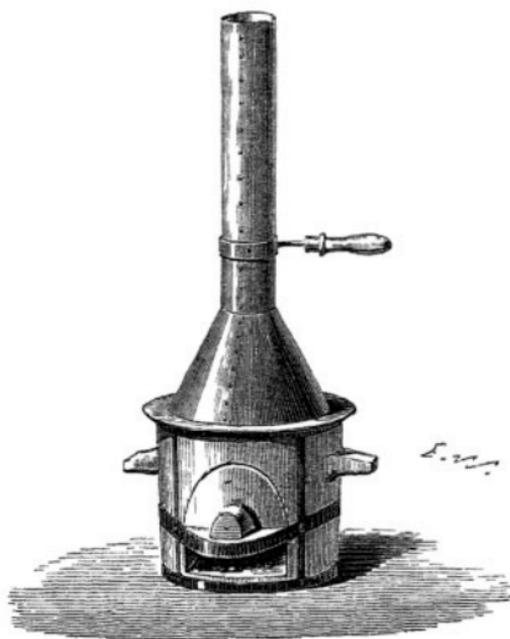
plus ou moins élevée, suivant l'intensité de la chaleur que l'on veut produire (*fig. 21*).

Cette cheminée, activant beaucoup de tirage, est aussi très-utile pour allumer rapidement le charbon dans le fourneau qui est destiné à cet usage. On transporte les charbons incandescents d'un fourneau à l'autre,

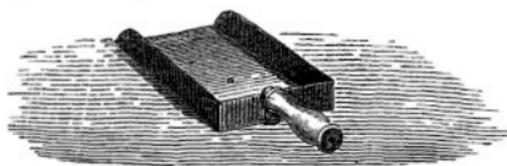
sur une pelle de tôle munie d'une poignée de bois (*fig. 22*); pour les manier facilement on se sert de la

pince à branches droites représentée en *a* et *b* (*fig. 23*). Les pinces à branches courbes *c* et *d* permettent de saisir les creusets chauds, et de les soustraire à l'action de la flamme des lampes, ou de les retirer des

fourneaux.



*Fig. 21.*



*Fig. 22.*

Outre les fourneaux mentionnés ci-dessus, il en est d'autres, dits à *réverbère*, que l'on emploie pour sou-

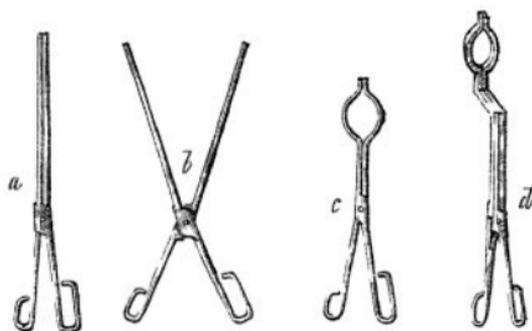


Fig. 23.

mettre à une chaleur intense, des creusets, des tubes de porcelaine ou de grès, etc. ; on les décrira quand il sera question des opérations pour lesquelles ils sont nécessaires.

16. **Creusets.** — Les creusets (*fig. 24*) sont des vases



Fig. 24.

d'argile réfractaire, de porcelaine, d'argent, ou de platine, dans lesquels on soumet la plupart des substances solides à l'action du feu.

17. Un creuset de platine, de la contenance de 25 à

30 centimètres cubes, est un objet absolument indispensable pour les opérations analytiques ; sa forme est indiquée dans la figure ci-contre (*fig. 25*). Les couvercles de ces creusets ont en général le bord rabattu et portent au centre un bouton par lequel on les saisit au moyen d'une pince. Comme ce bouton rend peu de services et ne résiste pas à l'usage, on doit préférer les couvercles concaves à bords saillants (*fig. 26*), qui présentent en outre l'avantage de pouvoir servir, comme capsule, pour un grand nombre d'essais qualitatifs.

Pour exposer ces creusets à la flamme des lampes, on les place sur un triangle de gros fil de platine (*fig. 27*),



Fig. 25.



Fig. 26.



Fig. 27.

ou sur un triangle fait avec du fil de platine très-fin tendu dans l'intérieur d'un triangle de fil de fer (*fig. 28*). On

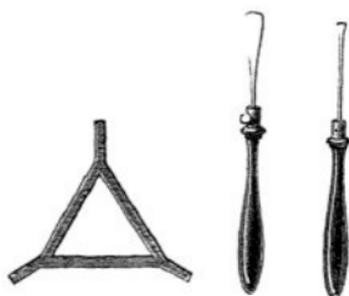


Fig. 28

Fig. 29 Fig. 30.

peut aussi se servir de triangles construits avec des morceaux de tuyaux de pipes. (V. *Anal. quant.* 54, p. 81.) Pour faire des mélanges dans les creusets, ou remuer les substances pendant qu'on les calcine, on doit avoir une spatule de platine (*fig. 29*), et un gros fil de ce métal, fixé dans un manche de bois (*fig. 30*).

Les creusets de platine doivent être de métal pur ; il faut s'assurer qu'en y faisant bouillir, d'abord de l'acide chlorhydrique, puis, après les avoir bien lavés, de l'acide nitrique étendu, ils ne perdent rien de leur poids.

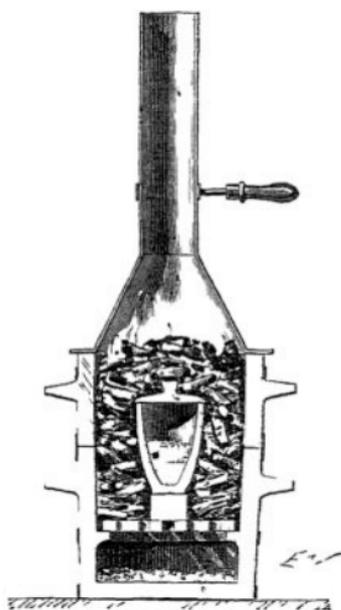
C'est dans les creusets de platine qu'on calcine les matières infusibles, qu'on fait les attaques par les carbonates alcalins ou alcalino-terreux et, en général, toutes les opérations qui exigent une chaleur intense. Bien que le platine résiste, à une haute température, à beaucoup de substances, il y en a aussi qui le dépolissent, le perforent ou le rendent cassant. Parmi celles que l'on doit surtout éviter de chauffer dans des creusets de platine, il faut citer : les alcalis caustiques, les nitrates alcalins et alcalino-terreux ; les sulfures, les arséniures, et les arsénio-sulfures ; les mélanges de sulfates, de phosphates et d'arséniates avec du charbon ; les matières qui contiennent des métaux très-fusibles et facilement réductibles, tels que l'antimoine, le bismuth, le zinc, l'étain, le plomb ; enfin, tous les liquides qui contiennent de l'eau régale, ou un mélange pouvant mettre en liberté du chlore ou du brome, tels que l'acide chlorhydrique et présence du peroxyde de manganèse, de l'acide chromique et des chromates, etc.

Il arrive souvent qu'un peu de matière adhère avec force au platine ; dans bien des cas on parvient à l'enlever à l'aide des acides ; quand ce moyen ne réussit pas, il faut chercher à nettoyer le creuset en y faisant fondre du borax ou du bi-sulfate de potasse.

Les creusets d'argent sont d'un usage assez restreint à cause de leur grande fusibilité ; ils ne servent que pour les attaques par les alcalis caustiques. On emploie les

creusets de porcelaine pour les opérations qui ne peuvent pas se faire dans les creusets de platine ; ils doivent être minces et aussi petits que possible, pour qu'on puisse les faire rougir sur la flamme des lampes à alcool.

18. Les creusets d'argile réfractaire sont nécessaires



pour les opérations qui se font sur des quantités considérables de matière. Il y en a de toutes grandeurs. On les chauffe toujours avec du charbon de bois ou avec un mélange de charbon et de coke. Il faut les placer sur un petit cylindre de terre cuite, qu'on nomme *fromage*, afin de les élever au-dessus de la grille du fourneau et de les exposer, par là, à la plus grande intensité de la chaleur (fig. 31).

19. Les creusets brasqués (fig. 32) servent pour effectuer certaines réactions ; ce sont des creusets réfractaires, dont l'intérieur est recouvert d'une couche de charbon.

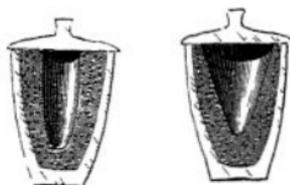


Fig. 32

Pour les faire, on remplit les creusets ordinaires d'une pâte de charbon de bois pulvérisé, qu'on tasse fortement. On pratique ensuite au centre de la brasque une cavité conique dont on polit avec soin les surfaces au moyen d'une tige de verre arron-

die. Le commerce fournit aujourd'hui des creusets en charbon des cornues qui remplacent avantageusement les creusets brasqués.

**20. Capsules.**— Presque toutes les évaporations s'effectuent dans les capsules. Ces vases ont généralement la forme d'un segment de sphère creux, et sont munis d'un bec qui permet de transvaser facilement les liquides. Les capsules de *porcelaine* sont d'un usage continu dans les laboratoires ; on doit en avoir de toutes les grandeurs, depuis 3 cent. jusqu'à 25 cent. de diamètre. Bien que les capsules fortes et épaisses soient utiles dans certains cas, il faut choisir de préférence celles qui sont minces, car elles résistent mieux au feu, et supportent plus facilement les variations brusques de température. Les capsules d'argent ne sont employées que pour fondre la potasse et pour évaporer les liquides qui ne contiennent pas d'acide libre ; mais une petite *capsule de platine*, de 4 ou 5 centimètres de diamètre, est nécessaire pour un grand nombre d'opérations analytiques.

Pour chauffer les capsules de porcelaine, on les met en général sur un triangle de fer (*fig. 33*), placé sur le fourneau ; mais lorsqu'on veut préserver leurs parois de l'action de la chaleur, on les pose sur un disque de tôle percé au centre d'une ouverture circulaire (*fig. 34*).

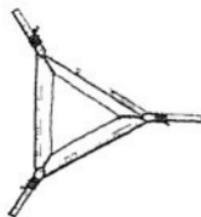


Fig. 33.

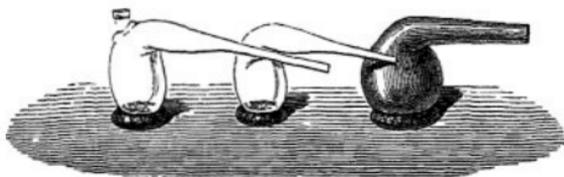


Fig. 34.

**21. Cristallisoirs.** — On désigne sous ce nom des vases de verre, de forme cylindrique et peu profonds, dans les

quels on soumet les solutions à l'évaporation spontanée pour les faire cristalliser. On se procure aisément des cristallisoirs qui peuvent supporter une chaleur modérée, en coupant le fond des ballons ou des fioles à une hauteur convenable, et en fondant les bords à la lampe d'émailleur. Les cristallisoirs sont souvent remplacés avec avantage par des capsules de porcelaine.

22. **Cornues** — Les cornues (*fig. 35*) sont les vases



*Fig. 35.*

dans lesquels on fait les distillations. On distingue trois parties dans une cornue : la partie inférieure, qui est renflée et arrondie par le fond, s'appelle ventre ou panse ; la partie supérieure porte le nom de voûte, et la partie recourbée, celui du col. La cornue porte quelquefois, à sa partie supérieure, une tubulure munie d'un bouchon de cristal ou de liège ; on dit alors que la cornue est tubulée.

Il y a des cornues de verre, de grès, de porcelaine, et de différents métaux. Les cornues de verre sont celles qui servent le plus fréquemment dans les laboratoires ; on doit en avoir de toutes les grandeurs.

Les cornues reposent ordinairement sur les fourneaux par l'intermédiaire d'un triangle ; on les place sur un tronc de cône (*fig. 36*), quand elles ne doivent être chauffées que latéralement.

23. **Ballons, matras, fioles.** — Ces vases (*fig. 37*), servant à une foule d'usages, ne doivent jamais manquer dans un laboratoire. On fait usage des ballons *a*, et des fioles à fond plat *b*, dans toutes les expériences où il est nécessaire de faire bouillir les liquides. On les emploie aussi pour faire les dissolutions, pour préparer certains gaz, etc. ; *c* représente une fiole dont le col, coupé au-



Fig. 36.

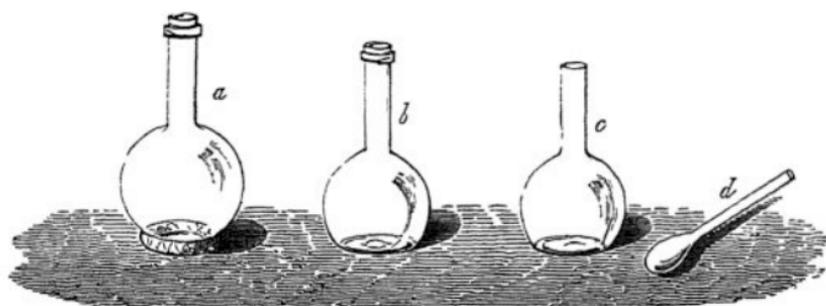


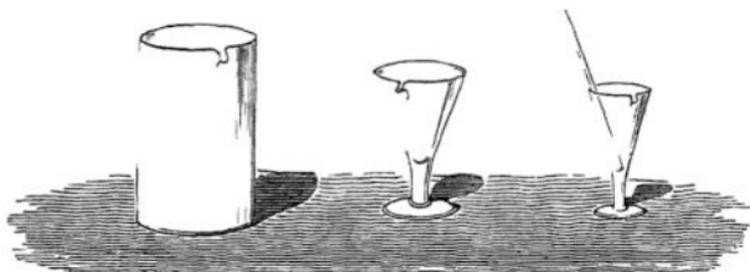
Fig. 37.

dessous du bouchon, a été usé sur la meule ; ce vase ainsi modifié permet de transvaser bien plus facilement les liquides ; *d* est un matras d'essayeur fort commode pour un grand nombre d'expériences analytiques. On doit avoir un assez grand nombre de ballons et de fioles de diverses grandeurs ; il faut les choisir en verre très-mince et d'épaisseur uniforme.

24. **Vases à précipités et verres à pied.** — C'est dans ces vases (*fig. 38*), que l'on fait les dissolutions et toutes les réactions qui n'exigent pas le concours de la chaleur. On doit les choisir d'un verre bien blanc et bien transparent. Il faut avoir des vases à précipités de différentes

grandeurs et deux ou trois douzaines de verres à pied.

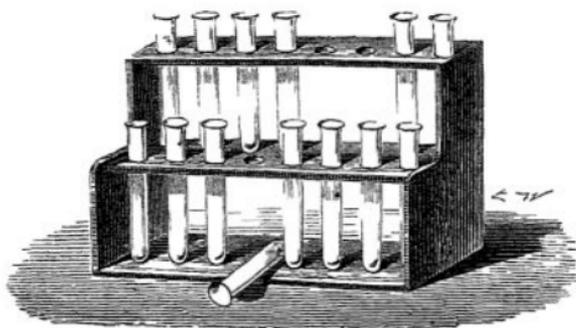
Les vases à précipités conviennent très-bien pour laver



*Fig. 38.*

les substances par décantation; les verres à pied sont commodes, parce qu'on peut y agiter les liquides avec des baguettes de verre, quand cela est nécessaire.

25. **Tubes à essais.** — Ce sont des tubes droits de 10 à 15 millimètres de diamètre et de 13 à 16 centimètres de longueur, fermés par un bout à la lampe d'émailleur, ils doivent être minces et en verre blanc. Ces tubes sont in-



*Fig. 39.*

dispensables pour les essais par voie humide, qui exigent que l'on chauffe, ou que l'on fasse bouillir les liquides;

quelquefois ils servent aussi pour faire des sublimations et des calcinations. Il est nécessaire d'avoir un assez grand nombre de ces tubes; on les dispose ordinairement sur un support particulier qui les maintient verticalement (*figure 39*). Cependant,

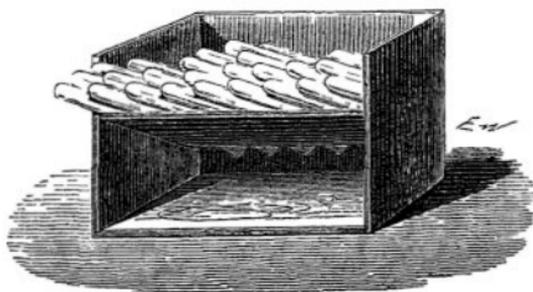


Fig. 40.

quand ils ne servent pas, il vaut mieux les mettre dans une boîte, où ils soient inclinés, et l'ouverture tournée en bas (*fig. 40*); de cette manière ils s'égouttent facilement et sont à l'abri de la poussière.

26. **Entonnoirs**. — Les entonnoirs (*fig. 41*), dont on

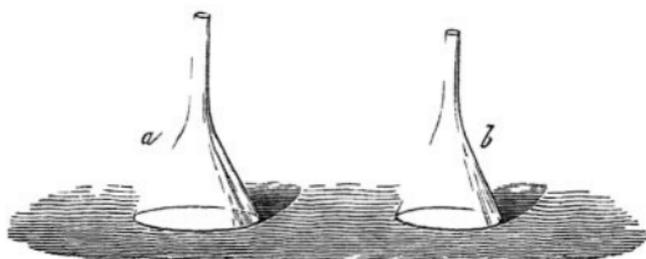


Fig. 41

se sert dans les opérations chimiques, sont toujours de verre. La forme la plus avantageuse des entonnoirs destinés aux filtrations est celle d'un cône dont le sommet est brusquement étiré en un petit tube cylindrique (*fig. 41*). Leurs parois internes doivent être lisses, car celles qui

sont bombées ont l'inconvénient de faire déchirer les filtres. Il faut que la section principale d'un entonnoir soit sensiblement un triangle équilatéral, ou du moins que l'angle au sommet ne s'écarte pas beaucoup de 60 degrés. Il est bon d'avoir un assez grand assortiment d'entonnoirs; les plus petits sont les seuls dont on fasse usage dans les travaux analytiques, les grands sont nécessaires pour la préparation et la purification des réactifs, ainsi que pour beaucoup d'autres opérations chimiques. On indiquera plus bas les diverses manières de supporter les entonnoirs pendant les filtrations.

27. **Flacons tubulés.**— On emploie souvent des flacons à deux ou à trois tubulures (*fig. 42*), pour préparer des gaz,



*Fig. 42.*

tels que l'hydrogène et l'hydrogène sulfuré, qui se dégagent à froid. Ils sont également nécessaires pour monter l'appareil qui est connu sous le nom d'*appareil de Woulf*, à l'aide duquel on sature les liquides de gaz. (Voyez plus bas les préparations de l'acide chlorhydrique, de l'ammoniaque, et de l'eau de chlore.)

28. **Tubes de verre.** — On doit toujours avoir à sa disposition une certaine quantité de tubes de différents dia-

mètres. Les plus étroits servent à faire les tubes recourbés pour conduire les gaz, les siphons, les pipettes, les tubes de sûreté, etc. ; les autres sont employés pour faire les tubes à essais, les tubes en U, les cloches à gaz, etc. Il faut aussi des tubes peu fusibles, de verre vert, pour les expériences qui exigent une forte chaleur, et des tubes pleins pour faire des agitateurs. (Voyez plus bas la manière de travailler les tubes de verre à la lampe d'émailleur.)

29. **Bouchons de liège.** — Les bouchons de liège servent non-seulement pour clore les flacons, mais aussi pour relier, au moyen de tubes, les diverses pièces d'un appareil ; on doit choisir ceux qui sont faits d'un liège mou et homogène, sans parties dures ni cavités.

Pour diminuer le volume des gros bouchons on se sert de râpes et de couteaux particuliers, à lame mince et large, et on achève, au moyen de limes plates, de leur donner la forme qui convient aux ouvertures dans lesquelles ils doivent s'adapter. Pour pratiquer, dans un bouchon, les ouvertures destinées à recevoir des tubes de verre, on commence par le percer avec un poinçon ou avec une lime ronde du calibre d'un gros fil de fer ; on agrandit ensuite le trou avec des limes de plus en plus grosses, en ayant soin de le rendre bien cylindrique, afin qu'il s'applique exactement sur tous les points de la portion du tube qui doit le traverser à frottement.

On doit avoir un assortiment de toutes les limes qui sont nécessaires pour travailler les bouchons ; les principales sont représentées dans la figure 43 : *a* lime plate ;

*b* râpe demi-ronde ; *c* lime triangulaire ; *d* lime demi-ronde : *e* queue de rat.

Dans les laboratoires, on se sert aussi de *perce-bouchons* particuliers à l'aide desquels on pratique facilement des ouvertures cylindriques très-régulières. Ils consistent en une série de douze tubes creux de laiton, dont le diamètre varie depuis 3 jusqu'à 20 millimètres ; une des extrémités

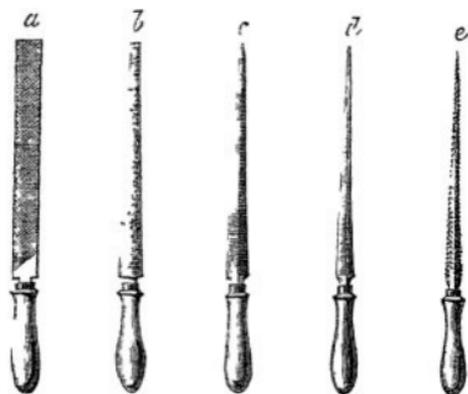


Fig. 43.

de ces tubes est taillée en biseau et sert de tranchant, tandis que l'autre porte latéralement deux ouvertures opposées dans lesquelles on engage une petite tige de fer servant de manche.

**30. Tubes de caoutchouc.** — Les tubes en caoutchouc vulcanisé que livre le commerce, sont très-utiles pour relier les pièces des appareils auxquels on veut donner une certaine flexibilité. Il faut en avoir de plusieurs grosseurs, suivant les dimensions des tubes de verre auxquels on doit les adapter.

**31. Instruments et objets divers.** — Outre les ustensiles dont il a été question ci-dessus, il est nécessaire d'avoir dans un laboratoire : un trébuchet muni de ses poids et une balance pouvant peser 500 grammes à 1 ou 2 décigrammes près ; des éprouvettes graduées, des

matras et des pipettes jaugées (v. *Anal. quant.*, pag. 19 et suiv.); un bon thermomètre gradué sur tige; les aréomètres de Baumé, de Cartier, et l'alcoomètre centésimal de Gay-Lussac (v. *Anal. quant.*, pag. 36 et suiv.); un chalumeau et ses accessoires (voyez Quatrième partie); un microscope (voyez plus bas).

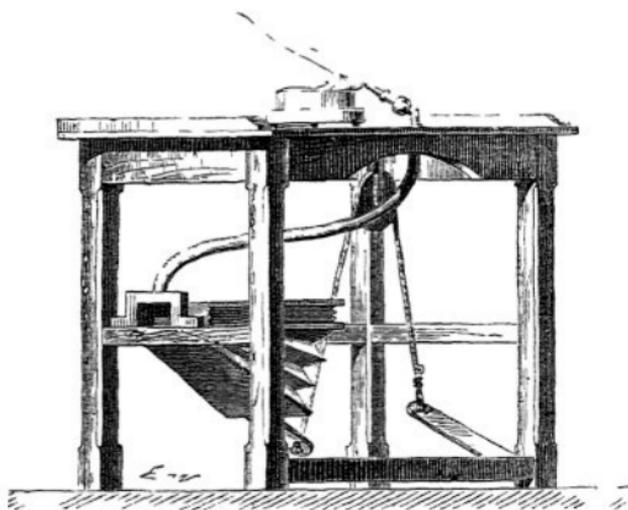
#### Du travail du verre à la lampe d'émailleur.

32. Il est facile d'avoir toujours à sa disposition une collection de tubes de différents diamètres, mais il n'en est pas de même des divers appareils dont on peut avoir besoin dans un laboratoire. Aussi, savoir donner aux tubes les formes les plus variées est presque une nécessité pour le chimiste, s'il ne veut se voir arrêté dans ses travaux, par un accident, par une modification à apporter dans l'appareil dont il fait usage.

33. **Lampe d'émailleur.** — On se sert pour ce genre de travail d'une lampe particulière à grosse mèche, dite lampe d'émailleur. Elle consiste en une boîte plate, pour que le niveau de l'huile y baisse lentement, reposant sur une table à laquelle est adapté un soufflet que l'on met en jeu par une pédale (*fig. 44*). Le vent arrive, par un tuyau, à un chalumeau dont on peut faire varier la direction. Dans quelques lampes le porte-mèche présente une lame verticale destinée à diviser la mèche en deux parties égales.

Avant tout, on doit s'exercer à obtenir une flamme aussi chaude que possible et convenable au genre de travail qu'on se propose, car le meilleur souffleur ne pourrait rien faire avec une mauvaise flamme. Pour obtenir le dard dont on se sert ordinairement, il faut sortir la

mèche de 2 centimètres environ, la diviser profondément d'avant en arrière, et, quand elle est bien allumée,



*Fig 44*

diriger vers cette espèce de rainure le chalumeau incliné comme l'indique la figure 44, son extrémité étant à 1 centimètre environ de la lampe ; cela fait, on rapproche avec un outil quelconque les deux parties de la mèche le plus qu'il est possible, sans intercepter le courant d'air. Si cette opération est faite avec soin, toute la flamme est employée à former un dard peu éclairant et étalé, qui permet de chauffer un tube sur une grande étendue. Quand le dard doit être aigu, il faut que la mèche fasse une bien moindre saillie et que le chalumeau soit presque en contact avec elle ; si l'on ménage bien le vent, on obtient ainsi une flamme oxydante mince et aiguë, qui permet de ne chauffer qu'une très-petite surface et de ramollir le cristal sans le noircir.

**34. Précautions à observer pour chauffer le verre.**

— Les tubes trop brusquement chauffés se fendent ou se brisent, surtout quand ils sont épais. Pour éviter cet accident, il suffit de placer la partie que l'on veut chauffer, à quelque distance de l'extrémité de la flamme et dans sa direction, puis de l'amener peu à peu dans la région de plus haute température. Les mêmes précautions, mais en sens inverse, doivent être observées quand, le tube ayant reçu la forme voulue, on a lieu de craindre qu'il ne casse par suite d'un refroidissement trop subit.

De la manière de chauffer le verre dépend presque entièrement le succès de l'opération ultérieure. Ainsi, il est presque impossible de souffler une boule, si l'on ne sait chauffer un tube sur tout son pourtour sans le déformer. Il est donc de toute nécessité de s'habituer à chauffer bien également toute la portion du tube dont on doit modifier la forme ; un peu d'exercice en apprendra plus à ce sujet que tous les préceptes que l'on pourrait donner. Toutefois, il est bon d'observer que l'on doit donner au tube un mouvement de rotation continu, soit dans la flamme, soit au dehors, jusqu'à ce qu'il soit refroidi : dans la flamme, pour que le verre soit aussi également chauffé que possible ; au dehors, afin que sous l'influence de son poids il ne puisse se courber et que ses différentes parties aient un axe commun. C'est surtout lorsqu'on souffle qu'il ne faut pas négliger cette précaution, non-seulement pour que l'axe de la partie soufflée soit celui du tube, mais encore afin que celle-ci soit régulière, ce qui serait difficile si un point protégé par les courants d'air chaud se refroidissait plus lentement, et par suite cérait plus facilement à l'air insufflé.

Pour construire l'appareil le plus compliqué, il suffit de savoir faire subir aux tubes certaines transformations; on trouvera ci-après des indications suffisantes sur les plus importantes d'entre elles.

**33. Manière de couper le verre.** — Pour casser un tube en un point déterminé on fait avec une lime triangulaire, ou mieux avec un couteau d'acier bien trempé, un trait perpendiculaire à son axe, et l'on détermine la rupture par un coup sec, ou bien en le tirant suivant sa longueur tout en cherchant à le courber. On peut aussi approcher du trait de lime un charbon pointu bien enflammé ou l'extrémité rougie d'une tige de verre; ordinairement on obtient ainsi une fente, que l'on prolonge en présentant la pointe du charbon à une petite distance du point où elle s'arrête (1). Si le verre n'est pas trop

(1) Le charbon ordinaire ne convient pas pour couper le verre, car il s'éteint trop facilement et sa pointe s'emousse; on se sert pour cet usage d'un charbon particulier, que l'on prépare, d'après Gahn, de la manière suivante :

*a.* 40 grammes de gomme arabique sont dissous dans la quantité d'eau nécessaire pour que le tout occupe 95 à 100 centimètres cubes;

*b.* On délaie 16 grammes de gomme adragant avec assez d'eau bouillante pour que la masse réduite en gelée occupe 125 à 130 centimètres cubes;

*c.* 8 grammes de storax calamite sont dissous dans 20 à 25 grammes d'alcool à 0,83;

*d.* Enfin, 16 grammes de benjoin sont dissous dans 13 grammes d'alcool à 0,83.

On mêle ensemble les dissolutions *a* et *b*, puis on y ajoute les dissolutions *c* et *d*, en remuant avec le plus grand soin. Ensuite, on met dans le mélange 100 à 110 grammes de charbon de bois tendre pulvérisé et passé au tamis de soie, et l'on travaille le tout dans un mortier de fer, de manière à le réduire en une pâte homogène et cohérente. Dès que cette pâte est devenue assez maniable, on la roule en

épais, on réussit également en chauffant le tube et appliquant ensuite, en le faisant glisser perpendiculairement au premier, un second tube froid et légèrement mouillé.

**36. Manière d'étirer un tube.** — On commence par chauffer la partie du tube que l'on veut étirer, en lui donnant dans la flamme un mouvement de rotation; lorsque le verre est bien ramolli, on sort le tube de la flamme, et, tout en continuant à le faire tourner sur lui-même, on éloigne peu à peu la main droite de la main gauche. Le tube se présente alors sous la forme indiquée dans la figure 45. En étirant rapidement on aurait un tube très-petit, mais sans solidité. Si l'on désire que la partie effilée conserve une certaine épaisseur tout en devenant capillaire, il faut chauffer le tube jusqu'à ce que,

bâtons, longs de 20 centimètres et gros comme de larges tuyaux de plume, entre deux planchettes ou deux plaques de verre saupoudrées de charbon, et on fait chauffer lentement ces bâtons dans un endroit modérément chaud. Une précaution importante est d'avoir de la poudre de charbon passée à un tamis de soie fin, de travailler longtemps la masse, et de l'entretenir molle et aussi humide que possible; on obtiendra ainsi d'excellents charbons à couper le verre

Pour se servir de ces bâtons cylindriques, on les allume à l'un de leurs bouts, qui continue à brûler de lui-même de manière que la partie en combustion est toujours pointue. A l'aide de cette pointe en ignition, on peut conduire une fente dans le verre avec autant de sûreté qu'on y tracerait un trait avec une plume. Lorsque le verre qu'on veut couper n'a point de fêlure, on pratique sur son bord un trait à la lime, qui par l'application du charbon s'ouvre en une fissure qu'on peut ensuite conduire où l'on veut. Il est bon de marquer par un trait à l'encre, ou par une ligature, la route que la fissure doit suivre, afin de la mener en droite ligne.

Quand on se sert de ce charbon, il faut, avant de l'employer, attendre qu'il soit brûlé jusqu'en pointe; lorsqu'on a terminé, on l'éteint en le plongeant dans du sable sec.

sous l'influence de la chaleur et d'une légère traction, on ait obtenu une partie rétrécie très-épaisse, puis étirer lentement hors de la flamme.



Fig. 45.

Pour obtenir à la suite d'un tube d'assez gros diamètre un

tube plus étroit, long et assez épais, on commence à étirer légèrement et on chauffe de nouveau. Si alors on maintient toujours dans le dard la partie où le tube commence à changer de calibre, et qu'on donne au tube un mouvement de rotation régulier en éloignant la main droite à mesure que le verre cède, on pourra obtenir un tube d'une épaisseur et d'un diamètre assez uniformes.

**37. Manière de fermer un tube.** — Pour fermer un

tube de petit diamètre il suffit de le présenter à la flamme. Si son diamètre intérieur excède un demi-centimètre, il faut ramollir les bords, les ramener dans l'intérieur avec une tige de verre qu'on soude ensuite à ceux-ci, et étirer un peu plus loin. On présente alors le tube à l'extrémité de la flamme, en étirant légèrement pour séparer la partie effilée; l'extrémité du tube se ferme, mais acquiert une grande épaisseur,

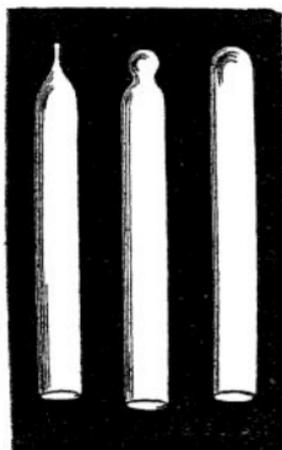


Fig. 46.

aussi faut-il la bien chauffer et souffler hors de la flamme

jusqu'à ce que le verre accumulé soit bien étalé. Il ne reste plus alors qu'à chauffer de nouveau en présentant à la flamme le tube légèrement incliné dans sa direction, de façon à ramollir toute la partie qui n'a pas le calibre du tube afin de pouvoir l'y ramener en soufflant avec précaution. Les formes successives que prend le tube sont indiquées dans la figure 46.

**38. Manière de fondre les bords tranchants d'un tube.** — Lorsqu'un tube vient d'être cassé, il présente des bords tranchants qu'il faut émousser. Il suffit pour cela de placer cette extrémité dans la flamme en faisant tourner le tube tenu obliquement, jusqu'à ce que les bords commencent à se fondre. C'est ainsi qu'on arrondit l'extrémité des tubes pleins qui doivent servir d'agitateurs. Pour évaser les bords d'un tube, il faut chauffer un peu plus longtemps et appliquer un instant le tube, en le faisant tourner rapidement, sur une surface conique, taillée par exemple dans un fragment de charbon peu combustible. Avec quelque habitude on peut arriver au même résultat en appuyant une tige de fer sur les bords rougis, pendant qu'on donne au tube un mouvement de rotation rapide. Pour obtenir un bec, il suffit de renverser en dehors, au moyen d'une tige de fer arrondie, le bord du tube préalablement ramolli à la flamme.

**39. Manière de souffler une boule.** — Après avoir fermé une des extrémités du tube avec un peu de cire molle, on chauffe la partie que l'on veut souffler en boule, on y ramasse du verre, si c'est nécessaire, en rapprochant peu à peu la main droite de la main gauche dès que le verre se ramollit, et en soufflant un peu, hors

de la flamme, pour étaler l'espèce de bourrelet qui se forme. On chauffe alors jusqu'à ce que le verre soit bien ramolli, et l'on souffle hors de la flamme en continuant le mouvement de rotation que l'on doit avoir donné au tube depuis le commencement de l'opération. L'insufflation, faite d'abord avec précaution, doit augmenter de force à mesure que le verre se refroidit. S'il y a quelques portions moins épaisses, elles cèdent les premières, mais leur refroidissement rapide permettant de souffler ensuite les parties plus épaisses, qui se conservent plus longtemps chaudes, on obtient, en agissant ainsi, une boule assez régulière.

Il est plus facile de souffler la boule à part et de souder des tubes à ses extrémités, que de la faire directement sur un tube un peu long, surtout quand ses dimensions doivent être considérables. On prend dans ce cas un tube d'un plus grand diamètre qu'on étire comme l'indique la figure 47, en conservant aux parties effilées une longueur d'un décimètre

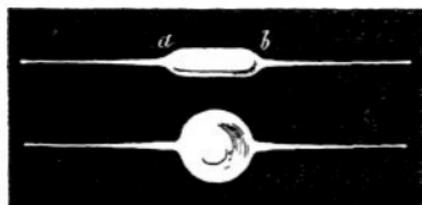


Fig. 47.

au moins. On ramasse le verre de manière à pouvoir chauffer toute la partie  $ab$ , et l'on fait comme précédemment.

Pour obtenir une boule à l'extrémité d'un tube, il faut fermer cette extrémité, souffler une première fois pour étaler le verre, chauffer de nouveau jusqu'à ce qu'il soit bien ramolli, puis souffler de manière à lui donner le diamètre voulu en prenant les précautions indiquées ci-dessus. Si elle doit avoir de grandes dimensions, il serait

impossible, en agissant ainsi, de lui donner une épaisseur suffisante. Dans ce cas on ferme l'extrémité du tube, et l'on y soude une tige de verre afin de pouvoir souffler une boule près de cette extrémité, ou bien l'on y soude une boule soufflée à l'avance. Il n'y a plus alors qu'à étirer le plus près possible de la boule et à opérer comme s'il s'agissait de fermer un tube, mais en prenant plus de précautions afin de ne pas trop déformer la boule.

**40. Manière de souffler un entonnoir à l'extrémité d'un tube.** — La manière la plus simple de faire un entonnoir à l'extrémité d'un tube, est d'y souder un tube de plus grand diamètre, puis de le couper à une distance convenable de la soudure et de le border (*fig. 48*). On peut encore opérer comme il suit : on commence par souffler ou souder une boule à l'extrémité du tube, on



Fig. 48.

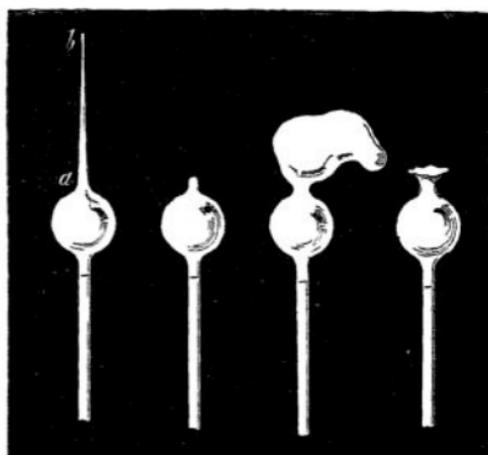


Fig. 49.

sépare la partie *ab* (*fig. 49*) aussi près que possible de la boule ; on souffle légèrement pour étaler le verre, et, après avoir bien ramolli l'extrémité de la boule en te-

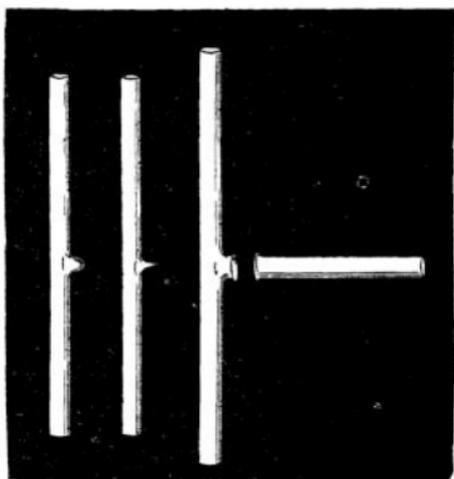
nant le tube presque dans la direction de la flamme, on souffle vivement. Il se forme alors une boule irrégulière, mince, qui éclate quelquefois au moment de l'insufflation ; on la brise de façon à laisser un rebord, que l'on fond à la lampe pour le régulariser et lui donner plus de solidité.

**41. Manière de souder les tubes.** — Pour souder deux tubes l'un à l'autre, une flamme étroite doit être préférée, à moins qu'ils ne soient d'un grand diamètre. Si ces tubes sont trop épais ou trop minces, il faut en fermer l'extrémité, la chauffer fortement, et déterminer, par une vive insufflation, la formation d'une boule mince qu'on enlève peu à peu avec une lime de manière à ne laisser qu'un rebord évasé. Si les deux tubes n'ont pas le même diamètre, on étire le plus gros et on coupe au point convenable la partie effilée. Les extrémités à souder étant préparées, on les chauffe en même temps ; lorsqu'elles sont bien ramollies, on les rapproche l'une de l'autre, et l'on souffle un peu pour étaler le verre après avoir fermé préalablement, avec un peu de cire, l'un des deux orifices restants. Alors, il ne reste plus qu'à faire revenir sur elle-même la partie soufflée en la chauffant de nouveau, et à tirer un peu pour ramener la partie soudée au diamètre du tube, tout en soufflant légèrement si on le croit nécessaire.

Certaines opérations exigent l'emploi de deux tubes soudés latéralement l'un à l'autre. Pour faire une pareille soudure, on chauffe le plus gros tube avec les précautions ordinaires, en ayant soin de le présenter à la pointe aiguë de la flamme, sans le faire tourner, jusqu'à ce qu'il

rougisse sur la plus petite surface possible ; puis on souffle hors de la flamme de manière à produire une proéminence. On peut aussi, si le tube n'est pas trop épais, appliquer une tige de verre préalablement chauffée sur la partie fondue du tube, et tirer vivement pour déterminer la formation d'un petit tube latéral (*fig. 50*). Pour prati-

quer une ouverture latérale, on n'a qu'à chauffer de nouveau la boule ou le tube ainsi obtenu, à souffler fortement et à enlever le verre de la boule mince qui se forme. Si l'ouverture doit être très-petite, il faut souffler tout en laissant le tube dans la flamme.



*Fig. 50.*

Il ne reste plus alors

qu'à bien chauffer cette ouverture ainsi que l'extrémité du tube que l'on doit y souder, les appliquer l'un sur l'autre, et souffler avec ménagement hors de la flamme, en tirant un peu de manière qu'il ne se forme pas de boule.

Quand on n'a pas une grande habitude, il est difficile d'obtenir ainsi une bonne soudure, et il vaut mieux opérer comme il suit. Les parties à souder étant ramollies, on les applique l'une sur l'autre, puis, cessant de tourner, on chauffe exclusivement un côté de la soudure de manière à la bien fondre, et l'on souffle légèrement ; on agit

de même sur le côté opposé, puis sur le reste du tube. Cela fait, on ramène les portions soufflées au calibre du tube en les présentant à la flamme et en étirant légèrement.

On doit éviter de souder des tubes dont la coloration n'est pas à peu près la même, car une composition trop différente fait ordinairement rompre la soudure pendant le refroidissement.

**42. Manière de courber les tubes.** — On chauffe jusqu'au rouge, et sur une étendue de 2 ou 3 centimètres, le côté du tube qui doit être dans la concavité de la courbure, puis on présente à la flamme le côté opposé que l'on chauffe moins fortement, mais sur une plus grande longueur, et l'on courbe hors de la flamme en ayant soin de ne pas forcer et de maintenir les deux branches dans un même plan. Si l'on n'arrive pas du premier coup à la courbure voulue, on recommence la même opération sur la portion déjà courbée, ou mieux un peu à côté si l'on ne tient pas à avoir une courbure brusque. Si la courbure s'aplatit trop sur sa convexité, ou fait un pli dans la concavité, il faut chauffer les parties défectueuses et, en bouchant un des orifices, souffler de manière à les corriger, car sans cela la courbure manquerait de solidité.

Les tubes de petit diamètre, tels que les tubes ordinaires à gaz, peuvent être facilement courbés dans la flamme d'une lampe à alcool ; il faut un peu plus de temps ; mais quand on n'a pas une grande habitude de la lampe d'émailleur, on est bien plus certain de réussir.

Une bonne courbure est d'autant plus difficile que le

tube est plus gros et d'une moindre épaisseur. Aussi pour faire, par exemple, un tube en U, vaut-il mieux remplir le tube de sable bien sec, le placer dans un fourneau au milieu de charbons ardents et courber peu à peu, que d'essayer de le faire à la lampe. Cependant on réussit assez bien en opérant comme il suit : il faut chauffer bien également dans une flamme large et bien chaude le tube que l'on veut courber, après avoir fermé une des extrémités avec un bouchon, et ramasser du verre de manière à beaucoup augmenter l'épaisseur du tube au point chauffé. Lorsque la masse plongée dans la flamme est bien fondue, on sort rapidement le tube et l'on étire un peu, tout en donnant la courbure voulue, en même temps qu'on souffle par l'extrémité ouverte pour rendre à la partie étirée le diamètre du tube.

### III

#### OPÉRATIONS MÉCANIQUES.

43. Ces opérations se rapportent au travail préparatoire qu'il faut faire subir aux corps pour les rendre aptes à l'analyse, ainsi qu'aux moyens à employer pour les séparer suivant leur état physique respectif.

##### Division mécanique.

44. Dans les recherches analytiques il importe que les réactions soient complètes et atteignent les dernières parcelles de la matière soumise à l'expérience. Cette condition est indispensable pour que le résultat négatif d'un essai permette de conclure à l'absence du corps qu'il était destiné à mettre en évidence. Il faut donc que

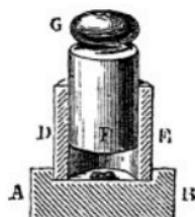
l'opérateur cherche à favoriser l'action chimique par tous les moyens dont il dispose, et, dans ce but, son premier soin doit être de diviser, de réduire en poudre la matière qu'il s'agit d'examiner. Le succès de l'analyse dépend souvent de cette opération préliminaire.

**45. Cassage.** — Pour réduire une substance en poudre il faut, à moins qu'elle ne soit très-friable, la concasser d'abord en fragments plus ou moins gros. Ordinairement on concasse dans un mortier profond, de fonte ou de bronze, en tenant le pilon verticalement, et en frappant sur le morceau dans cette direction. Cependant, si la substance est dure, il vaut mieux la briser au moyen du marteau sur un tas d'acier ; afin de ne perdre aucun fragment, on place sur ce tas un anneau de fer mobile qui entoure le morceau, ou bien on enveloppe la substance dans du papier, ou dans une feuille de tôle assez mince pour pouvoir être pliée sur elle-même.

**46. Pulvérisation.** — Cette opération se fait de diverses manières, suivant la nature de la substance. Si elle n'est pas d'une dureté très-considérable, on peut la broyer dans un mortier de verre ou de porcelaine ; mais dans un grand nombre de cas, il faut avoir recours à des mortiers de fonte, de bronze ou d'acier. Les mouvements que l'on fait faire au pilon dans le mortier doivent varier suivant le degré de finesse que l'on veut donner à la poudre. Pour obtenir une poudre fine, il faut broyer, triturer, et diriger le pilon un peu obliquement en ayant soin de ne pas frapper au centre du mortier. Si la poudre se pelotonne, se tasse, et empâte les gros grains, il est

utile de la remuer fréquemment avec une spatule; par là, on accélère beaucoup la pulvérisation. Du reste il faut éviter de pulvériser très-finement les substances dures dans des mortiers de fonte ou de bronze, car il s'en détache toujours de petites parcelles métalliques qui se mélangent à la poussière.

47. Pour réduire en poudre des substances très-dures et dont on ne possède que de très-petites quantités, on emploie avec avantage le mortier d'Abich. Voici en quoi il consiste: Dans un disque d'acier bien trempé AB (*fig. 51*), se trouve une excavation cylindrique de 4 ou 5 millimètres de profondeur. Sur celle-ci est ajusté un cylindre creux DE de 25 millimètres de diamètre et de 20 millimètres de hauteur. Un cylindre massif FG glisse à frottement dans le cylindre creux DE, et vient, par sa partie inférieure, parfaitement plane et polie, s'appliquer exactement sur la surface du disque. S'agit-il de pulvériser une substance, on en place un fragment dans l'intérieur du mortier, et on l'écrase en donnant de légers coups de marteau sur le cylindre massif. On obtient ainsi une poudre assez fine, qu'on achève de pulvériser dans le mortier d'agate. (Voy., pour plus de détails, l'article Pulvérisation de l'*Anal. quant.* n° 32, p. 52.)



*Fig. 51.*

48. **Étonnement.** — On peut souvent faciliter la pulvérisation des substances très-dures et inaltérables au feu, en les chauffant au rouge et en les plongeant encore incandescentes dans l'eau. La matière étant, par là, subi-

tement et inégalement dilatée et contractée, se fendille en tous sens, *s'étonne*, comme on dit, et devient ordinairement assez fragile pour être pulvérisée par simple pression. S'il est nécessaire, on réitère cette opération plusieurs fois.

**49. Porphyrisation.** — Beaucoup de substances naturelles, et notamment la plupart des silicates, ne peuvent pas être amenées par la pulvérisation dans un état de ténuité suffisant pour être immédiatement soumises à l'action des agents chimiques. Dans ce cas, il est nécessaire de broyer la poudre, déjà obtenue dans un mortier de porphyre, ou mieux d'agate, jusqu'à ce qu'en la frottant entre les doigts, on ne ressente pas l'impression des grains, et qu'elle paraisse douce au toucher comme de la farine. Lorsque la poudre que l'on porphyrise a atteint un certain degré de finesse, elle devient souvent si mobile qu'elle échappe à l'action du pilon. On remédie à cet inconvénient en humectant la matière avec une quantité d'eau suffisante pour en faire une pâte molle. Il convient encore, pour obtenir des poudres très-fines, de ne porphyriser que de petites quantités de matière à la fois.

La porphyrisation la plus parfaite ne suffit pas toujours pour amener à un degré de ténuité convenable, les substances très-rebelles aux agents chimiques; il faut alors soumettre la poudre obtenue à la lévigation en opérant comme il sera dit plus bas.

**50. Division des métaux ; granulation.** — Les métaux et les alliages sont trop ductiles pour être réduits en poudre par la percussion. On les divise avec des ins-

truments tranchants après qu'ils ont été laminés, étirés à la filière, ou aplatis sous le marteau. Souvent aussi, on a recours à la lime pour diviser les métaux; mais alors il faut se tenir en garde contre les particules de fer que peut entraîner la limaille.

La *granulation* est un moyen commode d'amener les métaux fusibles à un degré de division qui suffit dans un grand nombre de cas. Elle consiste à faire fondre le métal et à le verser peu à peu dans de l'eau qu'on agite. On peut aussi granuler l'étain, le plomb et quelques autres métaux qui deviennent cassants à chaud, en les versant fondus dans un mortier de fonte, où on les pulvérise et broie rapidement, sans discontinuer, jusqu'à parfait refroidissement.

#### Séparations mécaniques des corps solides.

51. Ces opérations comprennent le triage, le tamisage et la lévigation; elles ont pour objet non-seulement de séparer entre elles les poudres de divers degrés de finesse que fournissent la pulvérisation et la porphyrisation, mais aussi d'isoler les différentes espèces minérales, qui existent simultanément dans une roche ou dans une substance quelconque.

52. **Triage.** — Il arrive fréquemment que des substances de nature différente sont réunies par agrégation entrelacée. Pour les séparer, on commence par concasser l'échantillon, en se servant d'un petit marteau, et en ayant soin de frapper à coups secs et ménagés sur les points où l'on veut faire passer la fracture. On isole ensuite chacune des substances, en les saisissant avec des

pincés élastiques à bouts de platine, dites *bruxelles* (fig. 52), ou bien avec celles dont se servent les horlogers (fig. 53).

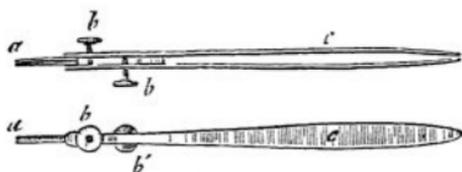


Fig. 52.

Quand les grains qui composent un mélange, sont très-petits, il faut armer l'œil d'une forte loupe, et faire

le triage avec des pincés très-déliés. A l'aide d'un canif ou d'un grattoir, on parvient quelquefois à enlever une



Fig. 53.

substance répandue en couche mince à la surface d'une autre, ou qui y adhère fortement.

Si l'une des substances est magnétique, on peut facilement l'enlever à l'aide d'un petit *barreau aimanté* (fig. 54),

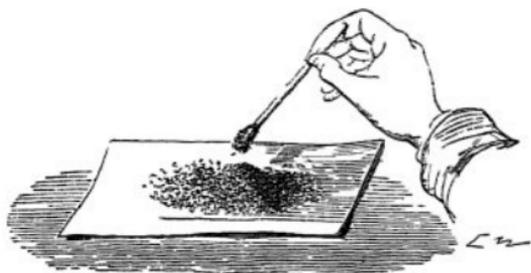


Fig. 54.

on sépare parfaitement ainsi l'oxyde de fer magnétique d'avec ses gangues, ainsi que les lamelles ou grenailles, de fer, de nickel et

de cobalt, disséminées dans les aérolithes, dans les scories vitreuses, etc.

Lorsque le triage ne peut pas se faire grain à grain, ou par le barreau aimanté, il y a des cas où les moyens décrits ci-dessous permettent encore de l'exécuter.

53. **Tamisage.** — La division mécanique effectuée dans des mortiers, ou autrement (11 à 13), fournit une poudre, dont les grains sont toujours d'inégale grosseur. Pour séparer les parties les plus ténues, on agite la poudre sur un tamis de soie, dont les mailles sont d'autant plus étroites qu'on se propose d'obtenir une poussière plus fine. Ce qui reste sur le tamis, est remis dans le mortier, pulvérisé de nouveau, puis tamisé, et ainsi de suite. Si l'on veut éviter la production d'une poussière fine, et obtenir des grains aussi uniformes que possible, il faut tamiser fréquemment, afin de soustraire au choc du pilon les particules assez ténues pour passer à travers le tamis.

54. Une pulvérisation partielle suivie de tamisages fréquemment réitérés, permet souvent de séparer assez exactement des substances de dureté très-inégale; la substance la plus fragile étant la première réduite en poudre, il ne reste sur le tamis que celle qui résiste davantage à l'action du pilon. Par ce moyen, on arrive aisément à débarrasser les minerais métalliques de la plus grande partie du quartz qui les accompagne et à diminuer d'autant la perte qu'ils éprouvent ensuite au lavage.

55. **Lévigation.** — La pulvérisation ordinaire, ainsi que la porphyrisation, ne donne pas toujours une poudre d'une ténuité suffisante. D'ailleurs les grains ne sont pas d'égale grosseur, alors même que la poussière a été tamisée; seulement, dans ce dernier cas, il n'y en a pas au-dessus d'un certain diamètre déterminé, qui dépend de la finesse du tissu. Plusieurs opérations chimiques exigent que la matière soit amenée au plus haut degré de division que l'on puisse atteindre; il faut alors sou-

mettre la poudre obtenue à la *lévigation* pour en retirer les particules réellement impalpables et les séparer des grains plus grossiers.

Dans ce but, on délaie la poudre dans l'eau, en ayant soin de la bien diviser au moyen d'une spatule ou d'un agitateur, et, après avoir laissé le tout en repos pendant un certain temps, on décante le liquide avec précaution de manière à ne pas agiter le dépôt. Le liquide décanté ne retient ainsi que les particules les plus ténues, qu'on peut laisser déposer à leur tour ou recueillir sur un filtre. Quant au dépôt, on le délaie de nouveau, puis on décante encore, et on réitère cette opération jusqu'à ce qu'il ne contienne plus rien qui soit susceptible d'être tenu en suspension dans l'eau. Ordinairement la matière entraînée par l'eau, contient encore une petite quantité de poussière grossière, dont on la débarrasse par de nouvelles lévigation. Finalement, on obtient ainsi une poussière qui est d'autant plus fine qu'elle reste plus longtemps en suspension dans l'eau; celle qui ne se dépose qu'au bout de quelques heures, doit être recueillie à part, car les particules qui la composent ont une ténuité qu'il est impossible de dépasser.

Suivant la quantité de matière, on effectue la lévigation dans un vase à précipités ou dans un verre à pied; l'eau trouble se décante, soit au moyen d'un siphon, soit en inclinant avec précaution le vase qui la renferme. Quelquefois la décantation se fait directement du mortier dans lequel on broie la substance avec de l'eau.

56. La lévigation n'a pas seulement pour objet de retirer les particules les plus ténues de la poudre d'une substance homogène, mais souvent aussi elle permet

d'effectuer de véritables séparations mécaniques. Cela a lieu, lorsque l'une des substances est beaucoup plus légère que les autres, ou bien qu'elle fait pâte avec l'eau et peut être alors amenée par ce liquide dans un état de division extrême. Ainsi, quand on délaie dans l'eau, après les avoir pulvérisés, les culots provenant d'un essai au chalumeau, le métal et les scories se déposent rapidement, tandis que le charbon qui les accompagne reste suspendu pendant quelque temps, et peut être séparé par décantation. La propriété dont jouissent les argiles de faire pâte avec l'eau et de s'y délayer, est souvent mise à profit pour les éliminer des minerais et des autres substances qu'elles accompagnent fréquemment (1).

(1) La lévigation ne peut être employée, comme moyen de séparation, qu'autant que l'on a affaire à un mélange composé de substances dont les unes peuvent rester longtemps en suspension dans l'eau, tandis que les autres s'y précipitent très-promptement. Il est d'ailleurs facile d'établir les cas pour lesquels on peut y avoir recours, si l'on examine les principes qui servent de base à cette opération.

On sait que les corps abandonnés à l'action de la pesanteur dans un liquide tranquille, éprouvent, à leur chute, une résistance qui est proportionnelle à leur surface, quels que soient leur volume et leur densité. Il s'ensuit :

1° Qu'à volumes égaux, les plus lourds tombent le plus promptement ;  
 2° Qu'à densités égales, ce sont les plus gros qui se meuvent avec le plus de vitesse ; car dans les grains de grosseur inégale et de forme semblable, les poids sont proportionnels aux cubes des dimensions, et les surfaces sont proportionnelles seulement aux carrés de ces dimensions ; d'où il résulte que dans les petits grains, la surface est beaucoup plus grande, par rapport aux poids, que dans les gros grains ;

3° Qu'à densités et à volumes égaux, les particules qui offrent le plus de surface, celles qui sont écailleuses ou lamelleuses, par exemple, éprouvent plus de résistance dans leur mouvement que celles qui, approchant de la forme sphérique, ont une surface moindre

(M. BERTHIER, *Traité des essais par la voie sèche.*)

On voit par là que si l'on peut, sans inconvénient, recueillir et analyser les premières portions, fournies par la lévigation, quand la substance est homogène, il n'en est plus ainsi, quand elle est composée de matières hétérogènes, de dureté ou de densité inégales. Dans ce cas il est indispensable de soumettre à la lévigation toute la masse porphyrisée et d'en réunir ensuite toutes les portions.

Séparations mécaniques des liquides d'avec les corps solides.

57. Ces opérations sont la base de l'analyse par voie humide. En effet, toutes les fois qu'il s'agit de déterminer divers principes constituants d'une matière complexe, les efforts du chimiste tendent à provoquer une métamorphose ou *réaction* qui soit susceptible d'engager l'un d'eux seulement dans une combinaison insoluble, et de maintenir tous les autres en dissolution. Le problème se trouve alors ramené à isoler mécaniquement, mais avec exactitude, le liquide et le corps solide qui y est précipité ou en suspension. Ces sortes de séparations peuvent s'effectuer de deux manières, à savoir, par décantation ou par filtration.

58. **Décantation.** — La séparation d'un liquide par décantation directe n'est avantageuse qu'autant qu'il est en présence d'une substance solide, assez dense pour s'y déposer promptement; mais elle ne convient pas lorsqu'on a affaire à des précipités floconneux qui restent longtemps en suspension et occupent un volume considérable. Dans ce dernier cas, il vaut toujours mieux avoir

recours au filtre, qui abrège l'opération et la rend plus exacte.

Lorsqu'on s'est assuré que le liquide à décanté est parfaitement limpide, et ne tient en suspension aucun corpuscule solide, on incline avec précaution le vase et l'on verse doucement le liquide en ayant soin d'en diriger le jet au moyen d'une baguette de verre préalablement mouillée (*fig. 55*). Il faut cesser de verser aussitôt qu'on



*Fig. 55.*

s'aperçoit que le précipité tend à se soulever dans le liquide.

Il arrive quelquefois que les précipités sont si mobiles

que le moindre mouvement imprimé au vase expose à en entraîner une partie. Quand il en est ainsi, on le laisse en repos et on décante le liquide avec une pipette ou avec un siphon.

La plupart des travaux analytiques exigent que le précipité soit débarrassé des dernières traces de matière dissoute. Pour atteindre ce résultat, il faut, après avoir décanté la solution, verser de l'eau distillée sur le précipité, agiter, laisser déposer, puis décanté de nouveau. On réitère cette opération jusqu'à ce qu'une goutte du liquide, étant évaporée sur une lame de platine, n'y laisse plus de résidu. (*Voy. Anal. quant.*, n° 63, p. 99.)

**59. Filtration.** — Cette opération, qui se présente à chaque instant, est fondée sur la propriété que possède le papier non collé, dit papier Joseph, d'être perméable à l'eau, à l'alcool, aux dissolutions salines, aux acides, etc., et de retenir les substances solides, même quand elles sont dans un grand état de division. Le filtre fait donc l'office d'un véritable tamis, en ce sens, que les pores du papier peuvent être facilement traversés par les liquides, tandis qu'ils s'opposent au passage des matières solides qui s'y trouvent en suspension.

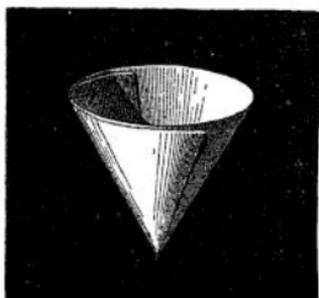
D'après cela, on conçoit l'importance qu'il faut attacher au choix du papier destiné aux filtrations. Examiné par transparence, il ne doit présenter ni solution de continuité, ni inégalités d'épaisseur ; il est également indispensable de s'assurer, par des essais directs, qu'il ne fournit rien aux diverses liqueurs qu'on veut y faire passer, qu'il n'est attaqué ni corrodé par elles, et que ses pores sont assez petits pour retenir les particules les

plus ténues qui se trouvent en suspension dans un liquide. Tout papier qui filtre lentement doit être rejeté, car non-seulement il occasionne une perte de temps, mais il peut quelquefois compromettre le succès d'une opération. Le seul papier qui remplit à la fois toutes ces conditions, est celui que l'on fabrique en Suède d'après les indications de Berzelius. Le papier pour analyse, fabriqué en France, est également fort bon, mais il filtre sensiblement moins vite que le papier suédois. Le commerce livre également un papier gris, coupé en cercles de différentes grandeurs, qui filtre avec une extrême rapidité; il est d'un excellent usage pour la plupart des opérations chimiques; il peut même être employé en analyse qualitative, si l'on a soin de le laver préalablement à l'acide chlorhydrique. (Voy. *Anal. quant.*, n° 64, p. 101.)

60. Les filtres sont de deux espèces, suivant l'objet qu'ils doivent remplir. Toutes les fois que la substance tenue en suspension dans le liquide doit être conservée et débarrassée des matières dissoutes, il faut la recueillir sur un *filtre uni*, afin de pouvoir sans difficulté l'épuiser par des lavages. Mais si l'on a seulement en vue d'éliminer d'un liquide les substances étrangères qui s'y trouvent en suspension et qui sont à rejeter, il est avantageux de se servir d'un *filtre à pli* parce que la filtration est bien plus rapide. (Voy. *Anal. quant.*, n° 66, p. 104.)

Le filtre uni a la forme d'un cône régulier; pour le faire, on prend un carré de papier qu'on plie deux fois sur lui-même, parallèlement aux côtés, de manière à obtenir un carré quatre fois plus petit; les quatre coins ainsi superposés étant abattus suivant le quart d'une cir-

conférence, on sépare une des trois épaisseurs du papier des trois autres, et l'on a ainsi une cavité en forme de cône régulier d'un angle de 60 degrés (*fig. 56*). Si les pa-



*Fig. 56.*

rois de l'entonnoir, qui doit recevoir le filtre, n'avaient pas cette inclinaison, il faudrait faire un nouveau pli partant du centre de manière à donner au filtre ouvert un angle égal à celui de l'entonnoir. Pour qu'un filtre uni s'applique exactement dans un entonnoir, il faut que l'angle de celui-ci soit les  $\frac{2}{3}$

de l'angle du filtre fermé.

Les filtres à plis se font de la manière suivante : on choisit un carré de papier de grandeur convenable qu'on plie de façon à obtenir un carré quatre fois plus petit ; ce filtre uni à demi déployé donne un rectangle dont un bord, formé par le premier pli, est divisé en deux parties égales, *oa* et *ob*, par le second. Il faut alors plier le papier appuyé sur une table, en amenant *oa* et *ob* d'abord sur *oc* ; puis, *oa* sur *od*, et *ob* sur *oe* ; enfin, *oa* sur *oe*, et *ob* sur *od* ; de cette manière, le rectangle sera divisé en huit angles égaux par sept plis rayonnants du milieu du premier pli et tous saillants sur la même face du filtre (*fig. 57*) (1). Cela fait, on partage, en commençant par les bords, chacun des angles par un nouveau pli qui doit être saillant sur la face opposée ; on obtient ainsi une sorte d'éventail à bord anguleux (*fig. 58*) que l'on ferme

(1) Quand on veut faire un filtre à très-petits plis, on divise le rectangle en seize angles saillants sur la même face.

pour pouvoir le régulariser d'un seul coup de ciseau donné à une hauteur convenable. En séparant les deux

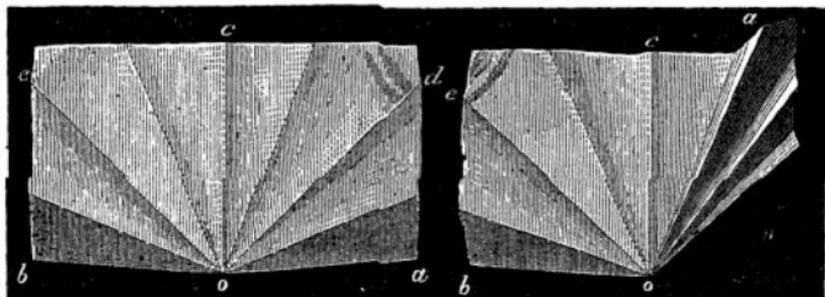


Fig. 57.

feuilles qui le composent, on voit que les plis sont alternativement saillants vers les deux faces du papier, sauf

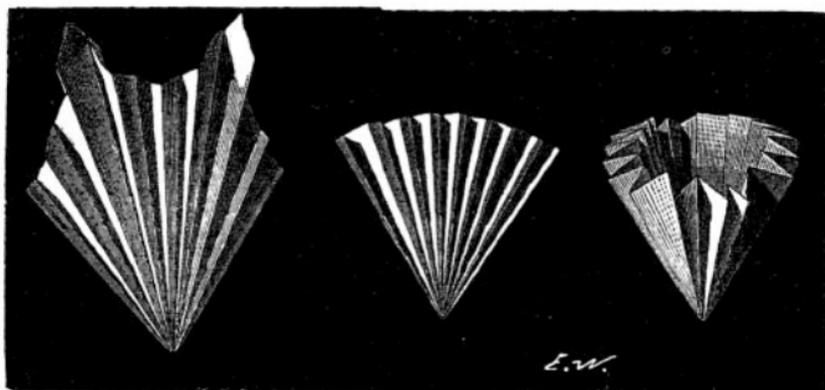


Fig. 58.

aux deux points opposés où sont les bords  $oa$  et  $bb$ ; il suffit de partager chacun des deux angles correspondants par un nouveau pli, saillant en sens inverse de ceux qui les limitent, pour que le filtre soit terminé et reste ouvert comme l'indique la figure.

61. Les règles à observer dans les filtrations sont exposées avec détail dans le second volume de cet ouvrage (p. 106 et suiv. ; on y trouvera également la description et l'usage des pipettes, des fioles, etc., employées pour laver les précipités. (Voy. *Anal. quant.*, n° 68, p. 110.)

## IV

### OPÉRATIONS PHYSIQUES.

62. Ces opérations comprennent la fusion, la dissolution, l'ébullition, la cristallisation, l'évaporation, la distillation et la sublimation ; elles sont fondées sur le changement d'état des corps par l'intermédiaire de la chaleur. En analyse, elles ont essentiellement pour but de fournir le moyen de séparer exactement les substances fixes d'avec celles qui sont volatiles.

63. **Fusion.** — On fait souvent fondre une substance, soit pour la combiner avec une autre, et la rendre, par là, attaquant par les dissolvants (Voy. Désagrégation, n° 86, p. 88), soit pour en extraire un métal, ou pour séparer une combinaison métallique d'avec une matière pierreuse. On peut encore avoir pour but de rechercher si par la fusion une substance perd quelque chose de son poids soit par sa volatilité propre, soit parce qu'il s'en sépare quelque-une de ses parties à la suite d'une décomposition. Ainsi, par exemple, beaucoup de sels cristallisés, soumis à l'action de la chaleur éprouvent une première fusion dans leur eau de cristallisation : c'est la *fusion aqueuse* ; mais cette eau se volatilise peu à peu,

le sel devient anhydre et reprend l'état solide, et ce n'est que par une chaleur beaucoup plus intense qu'il peut éprouver ensuite une deuxième fusion qu'on nomme la *fusion ignée*.

La fusion des corps s'opère dans de petits creusets de platine ou de porcelaine, qu'on chauffe sur la lampe à alcool à double courant d'air (*fig. 13 et 14*, p. 21 et 22). Si l'on a à fondre une quantité un peu forte de matière, on se sert de creusets en argile réfractaire ; on les chauffe au charbon de bois dans des fourneaux que l'on surmonte au besoin d'une cheminée en tôle plus ou moins élevée suivant le degré de chaleur que l'on veut produire (*fig. 31*, p. 30). Les substances très-fusibles peuvent souvent être fondues dans de petits tubes de verres fermés par un bout.

**64. Dissolution.** — Beaucoup de corps solides, mis en contact avec de l'eau ou des liquides appropriés, se liquéfient eux-mêmes et forment avec le liquide *dissolvant* un tout parfaitement homogène. C'est sur les substances en dissolution que l'on opère toujours dans l'analyse par voie humide, car, la cohésion des corps étant alors détruite, ils se trouvent éminemment aptes à réagir les uns sur les autres. Le dissolvant le plus général est l'eau pure ou mélangée avec un acide ou un alcali.

La chaleur favorise et accélère la dissolution, non-seulement par les courants qu'elle détermine dans le liquide, mais surtout parce que la plupart des corps sont plus solubles à chaud qu'à froid. La dissolution s'effectuera avec d'autant plus de rapidité, que le corps solide sera plus finement pulvérisé et qu'on l'agitera plus fré-

quemment avec le dissolvant. Les dissolutions s'effectuent, à chaud, dans des capsules de porcelaine, dans des matras, dans des fioles à fond plat, ou dans des tubes à essai ; lorsque le concours de la chaleur n'est pas nécessaire, on la fait dans des vases à précipités ou dans des verres à pied.

65. Lorsqu'un dissolvant ne peut plus rien dissoudre d'un certain corps, à une température donnée, on dit qu'il en est *saturé*. Il peut être utile de reconnaître ou constater si une dissolution est bien réellement et complètement saturée. On y parvient facilement au moyen d'un aréomètre particulier, très-léger, qui plonge dans

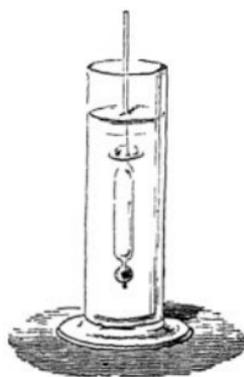


Fig. 59.

la solution saturée (fig. 59.) Un petit disque en fine toile de cuivre, est fixé sur l'aréomètre, qui de plus porte un petit anneau en plomb nécessaire pour l'enfoncer dans la solution quand elle est très-dense. On dépose sur la capsule un ou deux cristaux bien nets du sel formant la solution, et l'on observe sur la tige aréométrique le point d'affleurement. Si la solution n'est pas saturée, les cristaux se dissolvent quelque peu et

l'aréomètre, devenant plus léger, s'élève ; si la solution est trop concentrée, les cristaux augmentent et l'aréomètre plus lourd s'enfonce. L'instrument est d'autant plus sensible, qu'il est plus léger, plus délicat, et que la tige est plus fine ; dans ce dernier cas, il a une extrême sensibilité (M. Violette).

Bien qu'un liquide soit saturé d'une substance, il

arrive cependant qu'il peut encore en dissoudre une autre. Ainsi, quand on dissout du nitrate de potasse dans l'eau jusqu'à ce que celle-ci refuse d'en prendre davantage, elle est saturée de ce sel ; mais qu'on jette alors dans cette solution du sulfate de soude, elle en dissoudra encore une grande quantité, ce qui n'empêchera pas qu'elle puisse dissoudre une troisième, une quatrième substance, etc. Il peut même arriver, que la liqueur acquière, par suite de l'action réciproque des sels, la faculté de dissoudre une nouvelle quantité de l'un ou de l'autre des sels, dont elle était saturée avant le mélange. Ainsi, de l'eau entièrement saturée de nitrate de potasse, et dans laquelle on fait dissoudre du sel de cuisine, peut ensuite dissoudre encore du nitre. Cela provient de ce qu'il se fait dans ce cas un échange partiel entre les acides et les bases, de manière qu'on a dans la dissolution quatre sels au lieu de deux, et que par conséquent le phénomène tout entier n'est qu'une pure illusion. En effet, le chlorure de potassium, par exemple, ne devient pas plus soluble dans l'eau quand on y ajoute du chlorure de sodium, et la solution du nitrate de potasse n'est point accrue non plus par l'addition du nitrate de soude (Berzelius).

Il ne faut pas confondre avec une dissolution, les *émulsions*, où des corps solides en particules extrêmement ténues mais insolubles sont simplement tenus en suspension dans un liquide. Quelques substances minérales telles que le soufre précipité, le chlorure d'argent, le sulfate de baryte, etc., peuvent se mêler à l'eau de cette manière, y rester longtemps en suspension, et lui communiquer une teinte opaline. Souvent, on parvient à

les précipiter en ajoutant à la liqueur une solution de chlorhydrate d'ammoniaque.

**66. Ébullition.** — Dans bien des cas, les attaques par voie humide exigent le concours de la chaleur ; souvent même il est nécessaire de maintenir le liquide en ébullition pendant toute la durée de l'action chimique. Cette opération s'exécute presque toujours dans des matras ou dans des fioles à fond plat, que l'on chauffe, soit au bain de sable, soit à feu nu, sur un fourneau, ou sur une lampe. Les capsules, et en général tous les vases à large ouverture, ne conviennent pas pour faire bouillir les liquides, à cause des pertes qu'occasionneraient les projections. Dans les recherches précises, il faut même, pour se mettre entièrement à l'abri de ces pertes, placer le ballon ou la fiole, non pas verticalement, mais bien dans une position inclinée sous un angle d'environ 45 degrés, afin que les gouttelettes projetées soient arrêtées par les parois du vase. Pour maintenir la fiole dans la position voulue, sans l'intermédiaire de supports embarrassants,

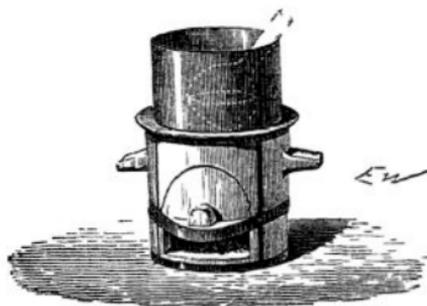


Fig. 60.

il est avantageux de faire usage du manchon de tôle représenté dans la figure ci-contre.

Lorsqu'un liquide doit être maintenu longtemps en ébullition, il distille, finit par disparaître, et souvent on est obligé de le re-

nouveler plusieurs fois avant que son action soit com-

plète. On peut éviter cet inconvénient, en disposant l'appareil comme l'indique la figure 61 : le ballon, qui

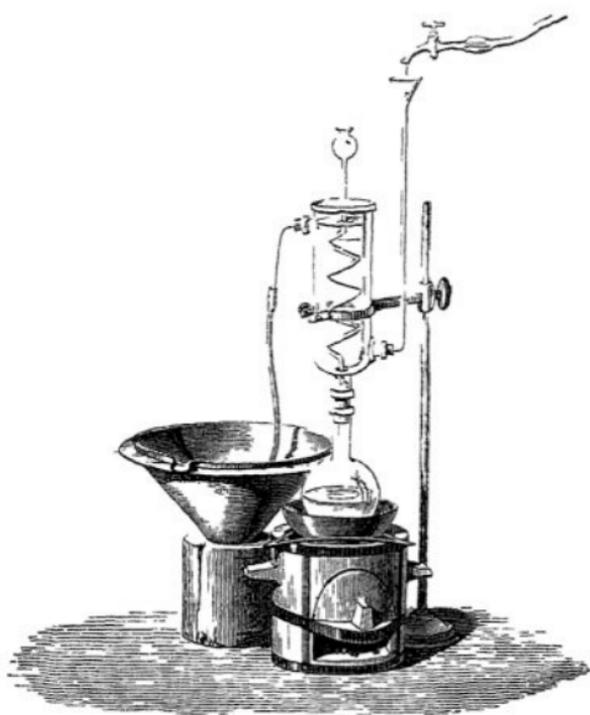


Fig 61

contient le liquide en ébullition, est fermé par un bouchon de liège dans lequel passe l'extrémité d'un serpentin de verre; celui-ci est enveloppé d'un manchon dans lequel circule sans interruption un courant d'eau froide. De cette manière, les vapeurs ne peuvent s'échapper, et le liquide condensé dans le serpentin retombe goutte à goutte dans le ballon.

**67. Cristallisation.** — Lorsque les corps passent lent-

ment de l'état liquide à l'état solide, leurs molécules tendent à se grouper symétriquement les unes autour des autres de manière à affecter des formes régulières et géométriques qu'on appelle *cristaux*. La cristallisation peut avoir lieu par *voie ignée*, en faisant fondre le corps et en l'abandonnant ensuite à un refroidissement très-lent, comme cela a lieu pour le soufre, le bismuth, etc., ou bien par *voie humide*, en dissolvant le corps dans un liquide approprié et en exposant, suivant les cas, la solution au refroidissement ou à l'évaporation ; c'est ainsi que l'on peut faire cristalliser du soufre dissous dans le sulfure de carbone, et la plupart des sels de leur dissolution dans l'eau.

La faculté que présentent la plupart des corps d'affecter des formes régulières et géométriques est d'un grand secours en chimie. La forme cristalline est non-seulement un caractère spécifique des plus importants, qui permet souvent de reconnaître la nature d'un corps, et d'en constater l'identité, mais il suffit encore qu'une substance cristallise pour que l'on puisse être assuré qu'elle est définie et ne constitue pas un mélange. Le chimiste met souvent cette propriété à profit pour débarrasser les corps, notamment les sels que livre le commerce, des substances étrangères avec lesquelles ils sont mélangés, et pour les amener par des cristallisations répétées dans un grand état de pureté.

68. On peut faire cristalliser les solutions soit en les laissant refroidir soit en les évaporant. S'agit-il, par exemple, d'obtenir une cristallisation de nitrate de potasse, on mettra ce sel dans une capsule et on le remuera bien avec une quantité d'eau bouillante insuffi-

sante pour le dissoudre en totalité ; la solution saturée, étant filtrée, puis abandonnée au refroidissement dans un repos parfait, laissera déposer en beaux cristaux toute la portion de nitrate de potasse que l'eau bouillante peut tenir en dissolution de plus que l'eau froide. Quand on veut amener à cristallisation une solution étendue, il faut l'évaporer sur le feu jusqu'à ce qu'il se forme une pellicule à sa surface, ou bien qu'une goutte déposée sur une plaque de porcelaine se remplisse de petits cristaux. On abandonne alors, dans un cristalliseur (*fig. 62*), la solution concentrée au refroidissement, et quand les cristaux sont bien formés, on les sépare du liquide qui porte nom d'*eau-mère*, on les lave avec un peu d'eau, puis on les laisse égoutter et sécher. Les cristaux seront d'autant plus nets et volumineux que le refroidissement aura été plus lent et le repos plus parfait. En général, on peut obtenir de nouveaux cristaux en évaporant les eaux-mères décantées, et, si le sel était pur, l'opération pourrait même être conduite ainsi jusqu'à la dernière goutte ; cependant, quand on fait cristalliser des sels impurs, les matières étrangères se concentrent dans les eaux-mères et peuvent souiller le produit des cristallisations ultérieures ; il convient de mettre ceux-ci de côté, et de ne pas les réunir aux premiers cristaux obtenus, qui sont ordinairement dans un plus grand état de pureté.

*Fig. 62.*

La cristallisation par refroidissement des dissolutions, applicable dans le plus grand nombre de cas, ne convient

évidemment pas pour les corps qui ont à peu près le même degré de solubilité dans l'eau froide et dans l'eau chaude, comme le chlorure de sodium et quelques autres sels. On fait cristalliser ces corps en abandonnant leur solution à l'évaporation spontanée.

69. Parmi les cristaux qui se forment au sein d'une solution aqueuse, il en est plusieurs qui se séparent à l'état *anhydre* : tels sont les nitrates de plomb et de potasse, le sulfate de potasse le chlorure de sodium, etc. ; d'autres, en bien plus grand nombre, se combinent avec des quantités d'eau variables, et contiennent, comme on dit, de l'eau de cristallisation. La quantité d'eau de cristallisation que contient un même sel, peut varier suivant les conditions dans lesquelles la cristallisation s'est effectuée, elle dépend particulièrement de la température ; mais quelle que soit cette quantité, on peut dire qu'un sel contient toujours l'eau de cristallisation en proportion définie, car l'oxygène de l'eau est un multiple ou un sous-multiple par un nombre entier de celui de la base salifiable.

Indépendamment de l'eau de cristallisation, les cristaux contiennent souvent une certaine quantité d'eau-mère interposée, ce qui les rend impurs quand cette eau-mère contient elle-même des substances étrangères. C'est pour ce motif qu'il faut purifier les sels par des cristallisations réitérées. Comme les cristaux retiennent en général une quantité d'eau-mère d'autant plus grande qu'ils sont plus volumineux, on a trouvé avantageux pour certaines substances, telles que le nitrate de potasse, l'alun, le sucre, etc., de les contraindre, par un refroidissement rapide et une agitation continuelle, à

crystalliser en petits grains, qui ne peuvent pas emprisonner une quantité sensible d'eau-mère.

70. La plupart des sels peuvent perdre leur eau de cristallisation, en totalité ou en partie, quand on les expose à une chaleur modérée. Il en est beaucoup qui se déshydratent complètement à 100°, mais d'autres exigent une température bien plus élevée pour perdre les dernières portions de l'eau de cristallisation qu'ils contiennent. Quand on chauffe certains cristaux, et particulièrement ceux qui ne renferment pas d'eau de cristallisation, comme le chlorure de sodium, le nitrate de plomb, etc., on remarque qu'ils se brisent avec violence en faisant entendre un bruit particulier qui a reçu le nom de *décrépitation*. Ce phénomène doit être surtout attribué à une répartition inégale de la chaleur, qui détermine la rupture des cristaux, et non à une expansion subite de la petite quantité d'eau qu'ils peuvent contenir, car ils décrépitent encore par la chaleur, lorsque, par une exposition prolongée dans le vide sec, ils ont été privés de la petite quantité d'eau interposée entre leurs molécules. En analyse quantitative on a souvent à se tenir en garde contre les décrépitations, qui peuvent facilement projeter au dehors des vases une portion de la matière; on parvient en général à se soustraire à cet inconvénient en ne calcinant ces sortes de sels que réduits en poudre fine préalablement maintenue assez longtemps à une température de peu supérieure à celle de l'eau bouillante.

Séparation des substances fixes d'avec les substances volatiles.

**71. Évaporation.** — L'évaporation est une opération fort importante qui revient à chaque instant dans les travaux analytiques ; elle a pour but de séparer et d'isoler les substances solides que contiennent les dissolutions et de les obtenir à l'état anhydre. Souvent aussi on évapore les solutions étendues pour les concentrer ou les réduire à un petit volume, avant de les précipiter, parce qu'alors les précipités se rassemblent mieux et sont plus visibles.

L'évaporation se fait presque toujours dans des vaisseaux ouverts, larges et peu profonds, que l'on nomme *capsules*. Suivant la nature des liquides on se sert de capsules de porcelaine, d'argent ou de platine. Les capsules de porcelaine sont d'un excellent usage et conviennent dans la plupart des cas ; on se sert avec avantage des capsules d'argent pour évaporer les liquides qui ne contiennent pas d'acide libre ; les capsules de platine sont extrêmement utiles et peuvent être employées toutes les fois que le liquide à évaporer ne contient pas d'eau régale. On peut aussi évaporer les liquides dans des vases de verre très-mince, que l'on se procure aisément dans les laboratoires en coupant les fonds de cornues, de ballons, ou de fioles, à une hauteur convenable et en les bordant ensuite à la lampe.

**72.** On ne soumet, en général, à l'évaporation spontanée que les solutions que l'on veut amener à cristalliser de cette manière, mais on a recours à la chaleur toutes les fois qu'on se propose d'arriver à une prompté volatilisation. Pour que l'évaporation soit rapide il faut tou-

jours que l'air se renouvelle à la surface du liquide, afin que les vapeurs puissent être entraînées ; sans cette condition, l'eau à la température ordinaire et à l'air libre s'évaporerait bien plus vite que l'eau chauffée dans une étuve fermée. C'est pour ce motif que l'on fait ordinairement les évaporations à feu nu (*fig. 63*), sous le manteau d'une chemi-



*Fig. 63.*

née. Mais il convient alors de garantir le liquide qui s'évapore de la poussière et de la suie qui pourraient y tomber. On y parvient en couvrant la capsule avec une feuille de papier à filtre maintenue au moyen d'une baguette de verre, ou fixée à un cerceau que l'on peut élever ou abaisser à volonté au-dessus du fourneau.

**73.** Les évaporations de petites quantités de liquide dans des capsules ou des creusets de platine, se font avec beaucoup de facilité sur une lampe à esprit-de-vin placée dans un manchon de tôle muni d'une toile métallique assez fine qui coupe la flamme vers les deux tiers de sa hauteur (*fig. 12*, p. 21); le vase de platine est placé sur un triangle que l'on peut rapprocher ou éloigner de la toile, suivant le degré de chaleur auquel on veut soumettre le liquide. On peut couvrir le manchon avec une feuille de papier à filtre pour retenir les poussières. Cette disposition présente l'avantage de rendre les évaporations très-promptes et très-faciles à régler.

**74.** Dans le cours d'une analyse qualitative il peut être utile d'évaporer un liquide dans un tube fermé par un

bout. L'évaporation faite de cette manière exige en général beaucoup de temps, surtout quand il faut modérer la température, parce qu'il n'y a aucun mouvement d'air à la surface du liquide. Mais on parvient à accélérer l'opération en introduisant dans le tube à essai, un autre tube plus petit, recourbé et ouvert par les deux bouts : il s'établit à la faveur de ce tube un courant d'air qui entraîne les vapeurs à mesure qu'elles se forment. (Voyez, pour plus de détails, l'article *Évaporation* de l'Analyse quantitative, p. 82 à 89.)

**75. Distillation.** — De même que l'évaporation, la distillation a essentiellement pour objet d'effectuer la séparation des substances volatiles d'avec les substances fixes. On a recours à la première de ces opérations quand on a seulement en vue d'isoler et de recueillir les substances fixes, les portions volatilisées étant nécessairement perdues ; la distillation au contraire est mise en usage toutes les fois que la substance volatilisée doit être condensée pour être utilisée ensuite. La distillation est fondée sur la propriété que possèdent les liquides volatils d'être réduits en vapeurs quand on les chauffe, et sur celle dont jouissent les vapeurs de pouvoir être condensées par le refroidissement.

Tout appareil distillatoire doit donc se composer de trois parties, à savoir : 1° celle où l'on chauffe le liquide pour le réduire en vapeur ; 2° le réfrigérant où l'on condense les vapeurs ; et 3° le vase dans lequel se rend le liquide condensé.

76. Les distillations en petit qu'exigent la plupart des expériences analytiques se font, en général, dans des vases

de verre spécialement destinés à cet usage, et qu'on appelle cornues (22) ; on les fait ordinairement communi-

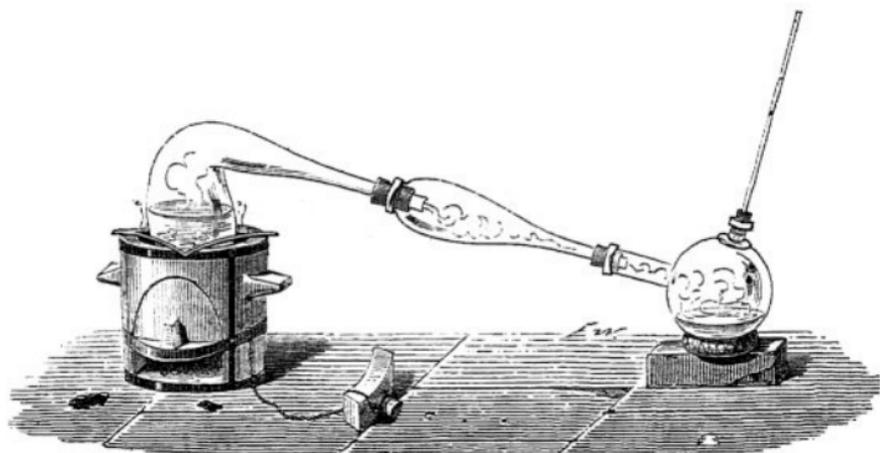


Fig. 64.

quer avec un ballon tubulé par l'intermédiaire d'une alouge (fig. 64). Souvent aussi, on supprime le réfrigérant,

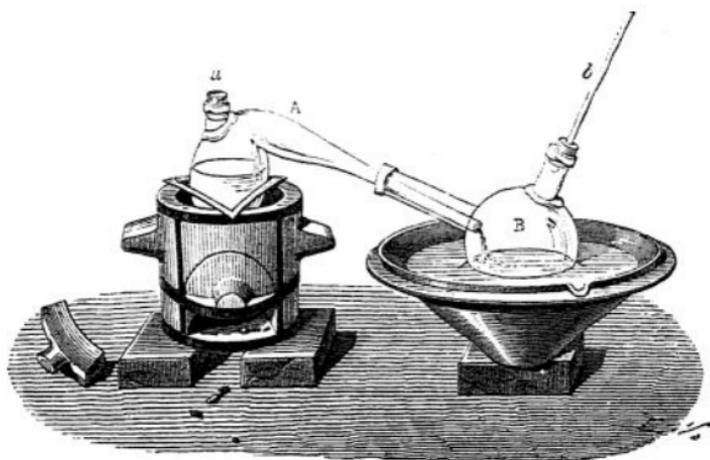


Fig. 65.

et on se contente d'introduire le col de la cornue dans

celui d'un ballon tubulé, destiné, à la fois, à condenser les vapeurs et à recevoir le produit distillé. On fait plonger le matras, s'il est nécessaire, dans un vase contenant de l'eau froide, ou un mélange d'eau et de glace, comme l'indique la figure 65. On opérera mieux encore la condensation des vapeurs, si l'on couvre le récipient *b* d'un linge ou de papier buvard mouillé, sur lequel arrive con-

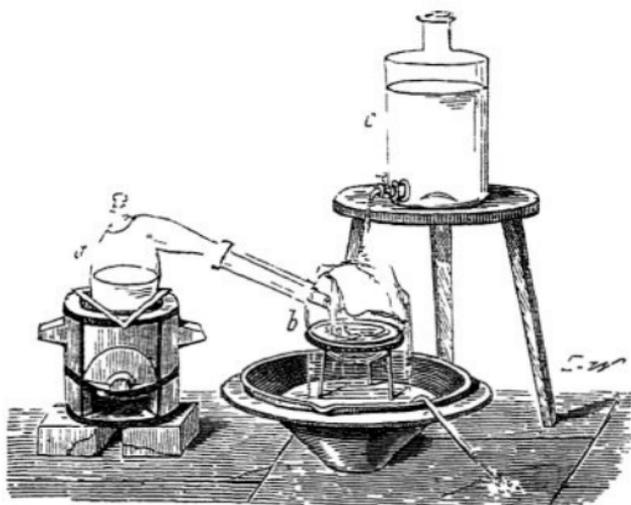


Fig. 66.

tinuellement un filet d'eau froide fourni par un vase *c* (fig. 66).

Lorsqu'on soumet à la distillation des mélanges de plusieurs liquides, dans le but d'en séparer les plus volatils, il convient de chauffer la cornue, non pas à feu nu, mais, suivant les cas, au bain de sable, au bain d'huile, ou au bain-marie, afin de pouvoir mieux régler la chaleur. La figure 67 indique la manière de disposer l'appareil pour ces sortes de distillations : A, bain de

sable, dans lequel on place la cornue B; E, tubulure par laquelle on introduit le liquide à distiller; C, allonge;

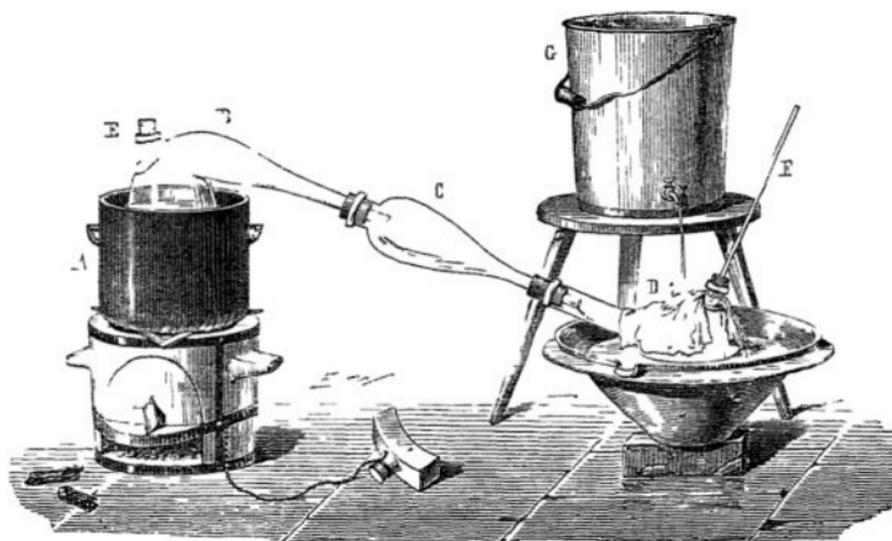


Fig. 67.

D, récipient muni d'un tube de dégagement F et refroidi par un courant d'eau froide qui s'écoule du réservoir G.

77. Les appareils qui viennent d'être décrits ne conviennent cependant pas pour la distillation de liquides très-volatils ; il est indispensable alors d'interposer entre la cornue et le récipient un réfrigérant particulier qui permette d'opérer une condensation plus rapide et plus complète des vapeurs.

Dans ce cas on a recours à la disposition suivante qui est fort avantageuse (fig. 68). Le col du ballon ou de la cornue *a*, contenant le liquide à distiller, s'adapte à un long tube qui traverse un manchon *b*, lequel sert de réfrigérant ; ce manchon, fermé à ses deux extrémités par de

bons bouchons, reçoit un courant continu d'eau froide provenant d'un réservoir supérieur *d* ; cette eau, après

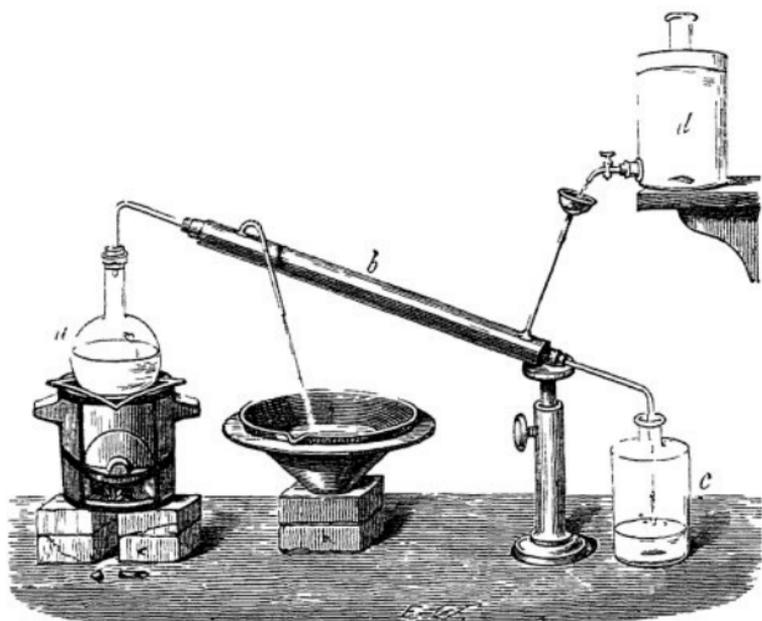


Fig. 68.

avoir servi à condenser les vapeurs, s'échappe par un tube recourbé soudé à la partie la plus élevée du manchon ; l'extrémité du tube condenseur s'engage dans un flacon de verre *c* servant de récipient.

Cet appareil fonctionne avec une certaine lenteur, parce qu'une quantité notable des vapeurs se condense avant de dépasser la courbure du tube qui joint le ballon au réfrigérant, et retombe par conséquent dans le liquide bouillant ; mais, en général, c'est là un avantage, car on est sûr ainsi d'éviter les projections et d'empêcher la vapeur condensée dans le récipient de se mêler avec le liquide non distillé.

78. Quand la quantité de liquide à distiller est très-faible, il convient de substituer aux ballons ou aux cornues un tube fermé par un bout qui communique avec un réfrigérant par une soudure latérale. La disposition de l'appareil est indiquée dans la figure 69; le tube

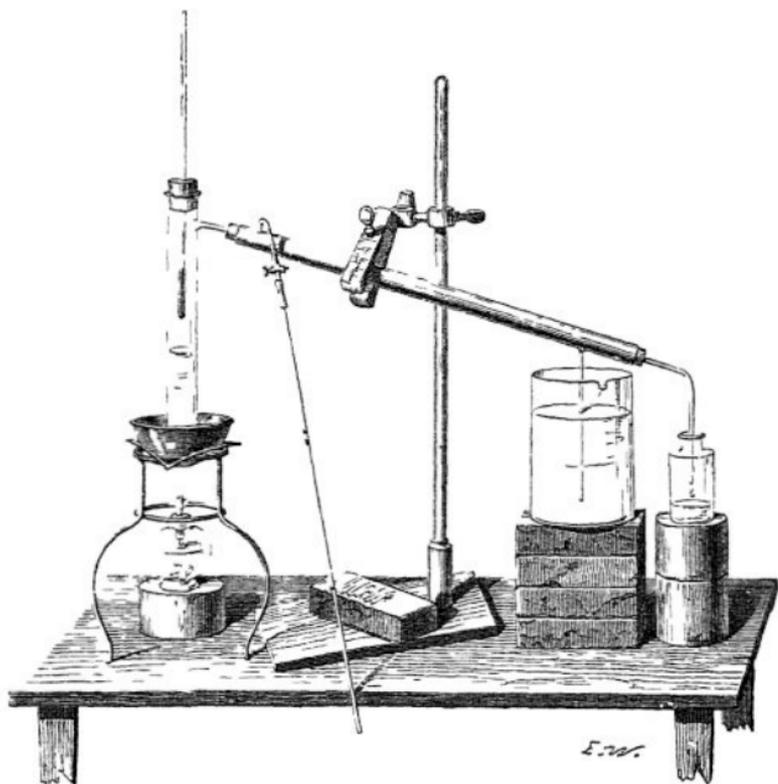


Fig. 69.

repose sur un bain de sable chauffé avec une lampe à alcool; son ouverture supérieure est fermée avec un bouchon de liège traversé par un thermomètre, qui permet de suivre la distillation. Le réfrigérant consiste en un tube de cuivre auquel sont soudés deux autres tubes

d'un petit diamètre : il fonctionne comme un siphon. On l'amorce en aspirant par le tube qui est soudé à l'extrémité supérieure ; l'eau qui arrive de la partie inférieure s'écoule alors sans interruption. Par cette disposition simple et commode, on évite les échafaudages embarrassants que nécessitent ordinairement ces sortes de distillations.

Les distillations en grand, telles que celles de l'eau ou de l'alcool, se font dans des appareils particuliers, connus sous le nom d'*alambics*, qui seront décrits plus bas. (Voy. Deuxième partie.)

**79. Sublimation.** — Cette opération a le même but que la distillation, car elle consiste, comme celle-ci, à faire passer un corps à l'état de vapeur pour le séparer de substances fixes ou moins volatiles, et le condenser ensuite. Elle n'en diffère que par l'état particulier qu'affecte le corps volatilisé : s'il est liquide, l'opération prend le nom de distillation ; on l'appelle au contraire sublimation, lorsque le produit est solide. Les corps susceptibles de se sublimer passent directement de l'état de vapeur à l'état solide en franchissant l'état liquide intermédiaire.

80. Les sublimations s'exécutent ordinairement dans des cornues (*fig. 70*) ou dans des fioles à fond plat (*fig. 71*). La matière est placée au fond du vase que l'on chauffe au moyen d'un bain de sable ; par là, elle est volatilisée, et les vapeurs viennent alors se condenser sur les parois supérieures et dans le col sous la forme d'un dépôt cristallin dont l'épaisseur augmente à mesure que l'opération avance. Quand elle est terminée, on

casse le matras, et on recueille la matière en ayant soin de ne pas mélanger le résidu avec la partie sublimée.

Le produit d'une sublimation est en général d'autant

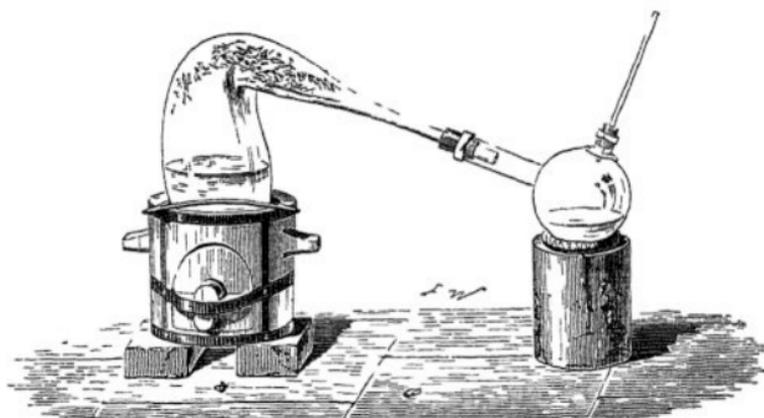


Fig. 70

plus beau que la condensation s'effectue plus lentement; il faut donc toujours que la température du bain de sable soit proportionnée à la volatilité de la substance. Certains corps, tels que le sel ammoniac, se subliment en flocons très-légers qui tendent sans cesse à retomber au fond du vase; il faut, dans ce cas, avoir la précaution de recouvrir la partie du vase

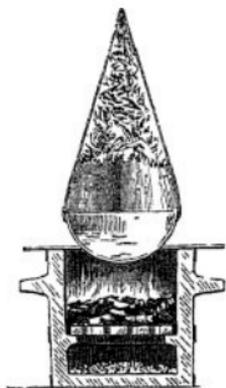


Fig. 71

où se condense la matière de sable suffisamment chaud pour agglomérer ces flocons en leur faisant subir une demi-fusion. Pour prévenir la rupture du vase, on est souvent dans la nécessité de passer un fil de fer dans le

col du matras, afin d'y pratiquer une ouverture qui donne issue aux vapeurs qui ne peuvent se condenser.

81. Beaucoup de sublimations peuvent se faire commodément, en mettant la substance dans une capsule que l'on couvre avec une autre capsule contenant de l'eau, ou bien avec un cône de papier fort, comme cela se pratique pour la purification de l'acide benzoïque (*fig. 72*).



82. La sublimation de petites quantités de matière s'effectue facilement dans des tubes droits fermés par un bout, que l'on chauffe à la flamme d'une lampe à alcool. Il faut avoir soin de tenir le tube obliquement, ou même presque horizontalement, surtout lorsque, pour condenser la substance volatile, il est nécessaire que la partie antérieure du tube soit tout à fait froide. Cette manière d'opérer permet souvent de déterminer assez exactement le poids de la matière sublimée; il suffit pour cela de couper la partie du tube dans laquelle elle s'est condensée, de peser cette partie, de la nettoyer, et de la peser de nouveau. On peut également peser la partie inférieure, la nettoyer, puis la peser vide, ce qui donnera le poids du résidu, et permettra de calculer le poids de la matière sublimée par différence.

## V

## OPÉRATIONS CHIMIQUES.

83. Nous réunissons sous ce titre les diverses opérations qui ont pour objet de provoquer des combinaisons, des décompositions, ou, en général, les métamorphoses de la matière que nécessitent les recherches analytiques.

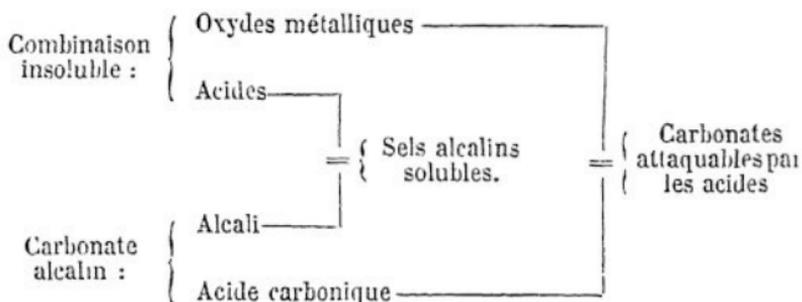
84. **Objet des opérations chimiques en analyse.** — On a vu, par ce qui précède, que les opérations analytiques se réduisent essentiellement à séparer par des moyens mécaniques, tels que la filtration et la décantation, un corps solide d'avec un liquide, ou bien, par l'action de la chaleur, un corps fixe d'avec un corps volatil. En réalité il n'y a pas en analyse de séparation chimique proprement dite, et les réactions que l'on provoque tendent seulement à faire revêtir aux corps des formes convenables pour qu'une séparation physique ou mécanique devienne possible. S'agit-il d'effectuer la séparation de deux corps, le chimiste cherchera par tous les moyens dont il dispose à réaliser les conditions où, l'un des corps étant insoluble, l'autre est soluble, ou bien celles où, l'un étant fixe, l'autre est volatil; parmi les combinaisons si variées qu'offrent les corps, il aura soin de choisir celles où cette opposition de propriétés sera le plus marquée. Il importe de noter, qu'un mélange qui contiendrait deux corps solides n'ayant ni l'un ni l'autre aucune combinaison soluble ou volatile, échapperait entièrement à l'analyse chimique, et que la séparation ne pourrait se faire que par le triage ou d'autres moyens mécaniques.

85. Les opérations chimiques sont de deux espèces : elles consistent toujours à déterminer des métamorphoses ou réactions, soit par analyse soit par synthèse, suivant qu'elles ont pour but de conduire à séparer d'une substance complexe toutes les parties dissemblables, ou bien d'unir ces parties entre elles.

Ce serait cependant mal comprendre l'esprit de la chimie analytique, si l'on supposait que son rôle se borne à provoquer des décompositions. En effet, son objet est bien moins d'isoler les éléments ou principes constituants d'une substance complexe, que d'en signaler la présence par la voie la plus sûre et la plus prompte. Pour déterminer la composition de la galène, par exemple, il n'est pas nécessaire d'en séparer le plomb et le soufre sous forme d'éléments; il suffit de constater que cette substance est exempte d'oxygène, et qu'en se combinant avec cet élément elle se transforme en sulfate de plomb, composé dans lequel de nouvelles réactions mettront facilement en évidence les caractères de l'acide sulfurique et ceux de l'oxyde de plomb. Les opérations de l'analyse peuvent donc être tout aussi bien synthétiques qu'analytiques; en général elles tendent à faire connaître la composition d'une substance, en engageant les principes qui la constituent dans des combinaisons nouvelles dont les propriétés, bien connues, parfaitement tranchées et constantes, permettent de déterminer ces principes sans laisser aucune incertitude.

86. **Désagrégation.** — Dans l'analyse par voie humide on n'opère que sur des corps en dissolution; il faut donc rendre solubles ceux qui ne le sont pas déjà. Lorsqu'une

substance résiste à tous les dissolvants, à l'eau, à l'acide chlorhydrique, à l'acide nitrique et même à l'eau régale, employés successivement, elle a besoin d'être soumise à un traitement spécial qui dissocie ses éléments pour les engager dans des combinaisons nouvelles, susceptibles d'être dissoutes. Cette désagrégation peut presque toujours s'effectuer par la fusion de la substance avec le carbonate de potasse ou le carbonate de soude; quelquefois même on réussit à l'opérer par voie humide, au moyen d'une dissolution concentrée et bouillante de carbonate alcalin. L'action de ces carbonates est aisée à saisir : ils décomposent la substance de telle sorte, que les acides qu'elle renferme s'unissent à la potasse ou à la soude pour former des sels à excès de base, fort solubles, tandis que les oxydes éliminés par ces alcalis passent à l'état de carbonates insolubles dans l'eau, mais attaquables par les acides :



87. La désagrégation par voie sèche s'opère presque toujours dans des creusets de platine ou d'argent. L'attaque se fait au creuset de platine avec les carbonates alcalins, au creuset d'argent avec les alcalis caustiques (1). Mais il faut toujours éviter l'emploi des creusets métalli-

(1) Les alcalis caustiques altèrent le platine.

ques, lorsque les essais au chalumeau ont décelé dans un corps la présence de l'arsenic ou d'un métal très-réductible, comme l'antimoine, le plomb, l'étain, le bismuth, l'argent, le cuivre, le zinc, etc. (Voy. n° 17, p. 29.)

88. *Attaque au creuset de platine.* — La substance réduite en poudre impalpable est intimement mélangée avec 4 fois son poids d'un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude. Pour désagréger les silicates et les sulfates insolubles, il faut, de préférence à chacun de ces carbonates isolément, employer un mélange de 10 parties de carbonate de soude effleuri et de 13 parties de carbonate de potasse desséché. Ce mélange, ayant un point de fusion inférieur à celui de chacune de ses parties constituantes, permet d'effectuer avec facilité les désagréments sur la lampe à alcool à double courant d'air ou sur une bonne cheminée à gaz d'éclairage.

Après avoir introduit dans le creuset le mélange de matière et de carbonate alcalin, on adapte au creuset son couvercle, et on le chauffe de manière à déterminer la fusion de la masse; pour que l'attaque soit complète et qu'aucune parcelle de la substance n'échappe à la désagrégation, cette fusion doit être entretenue pendant environ une demi-heure. On saisit alors le creuset avec une pince (*fig. 23, c*, p. 27), et l'on verse la masse encore liquide dans une capsule de platine ou d'argent. La matière, réduite ainsi en plaques minces, est aisément attaquée par les dissolvants; on peut même en favoriser la dissolution en pulvérisant d'abord les plaques, ce qui est sans inconvénient pour les analyses qualitatives. On fait bouillir la matière, à deux ou trois reprises, avec de l'eau distillée, et l'on filtre chaque fois la solution produite. Les liqueurs

réunies renferment tous les acides de la substance proposée. Ensuite on verse de l'acide chlorhydrique sur le résidu, de manière à décomposer les carbonates; quand l'effervescence a cessé, on ajoute de l'eau à la solution acide, et l'on a ainsi une nouvelle liqueur contenant toutes les bases.

Dans le cas particulier d'un silicate, on attaque immédiatement par l'acide chlorhydrique la matière fondue; de cette manière une partie de la silice se sépare sous la forme d'un précipité gélatineux, tandis qu'une autre partie reste en dissolution. Pour rendre la silice complètement insoluble, il faut, quand l'action de l'acide chlorhydrique est terminée, évaporer à siccité toute la liqueur, et calciner légèrement le résidu. Enfin, en reprenant celui-ci par l'acide chlorhydrique et en étendant d'eau, on obtient une liqueur qui contient tous les oxydes métalliques, et qu'on sépare de toute la silice au moyen du filtre; la silice, restée sur le filtre, doit être blanche après le lavage et posséder tous les caractères qui en indiquent la pureté.

89. *Attaque au creuset d'argent.* — La désagrégation d'une substance par la potasse caustique s'exécute comme l'attaque au creuset de platine par les carbonates alcalins; seulement elle présente l'avantage, par suite de l'énergie plus grande de cet alcali, d'exiger une température moins élevée.

90. *Désagrégation par l'hydrate de baryte.* — Lorsqu'un silicate contient des alcalis, ou qu'on a intérêt à s'assurer de la présence ou de l'absence de ces bases, on ne peut évidemment pas désagréger la substance avec les carbonates alcalins ou les alcalis fixes. On a recours, dans ce cas, à l'hydrate de baryte; ce corps fond au rouge faible

sans perdre son eau d'hydratation. Lorsqu'on fait fondre un silicate avec 4 fois son poids d'hydrate de baryte, il se forme un silicate de baryte basique, et les oxydes sont mis en liberté. En traitant la masse fondue par l'acide chlorhydrique très-étendu, évaporant à sec la solution, et reprenant le résidu par l'acide chlorhydrique très-étendu, on ne dissout pas la silice, tandis que tous les oxydes passent dans la liqueur à l'état de chlorures.

Les désagréations à l'hydrate de baryte se font dans des creusets de platine ou d'argent.

91. *Désagréation par l'oxyde de plomb.* — Les matières renfermant des alcalis et de la baryte s'attaquent très-bien, si on les fait fondre dans un creuset de platine avec de l'oxyde de plomb; seulement il faut, dans ce cas, éviter avec soin la présence des matières organiques et empêcher surtout que les gaz produits par la combustion du charbon ne s'introduisent dans l'intérieur du creuset, où ils pourraient réduire du plomb à l'état métallique. On garantit parfaitement le creuset de platine en l'enfermant dans un creuset de terre, qu'on remplit ensuite de magnésie calcinée. Après l'attaque, on reprend la matière par l'acide nitrique. (M. BERTHIER.)

Toutefois, quand on désagrège un silicate de cette manière, on ne parvient jamais à obtenir de la silice exempte d'oxyde de plomb; le sulfhydrate d'ammoniaque lui communique une coloration noire intense, même lorsqu'elle a été reprise plusieurs fois par l'acide nitrique concentré et bouillant (G. CHANCEL).

92. *Désagréation par l'acide fluorhydrique.* — Cet acide attaquant d'une manière complète tous les silicates, on peut fort bien l'employer pour la recherche des alcalis;

bien que ce mode de désagrégation ne soit usité que dans l'analyse quantitative (voyez le second volume de

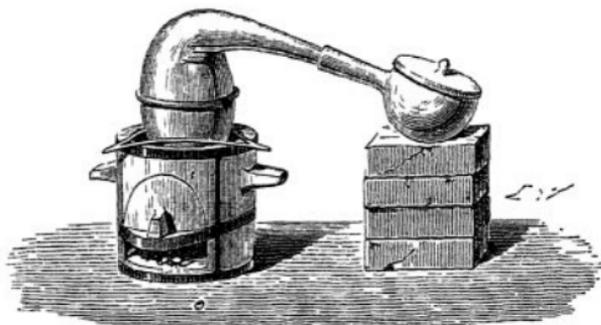


Fig. 73.

cet ouvrage, p. 439 et suiv.), nous décrirons ici un appareil fort commode, dont on peut faire usage même pour les essais qualitatifs. Il se compose d'une cornue de plomb, pouvant se démonter en deux parties, et dans laquelle on met le mélange de fluorure de calcium en poudre très-fine et d'acide sulfurique concentré destiné à fournir l'acide fluorhydrique ; elle communique avec un ballon également de plomb, dont la partie supérieure porte une large ouverture circulaire susceptible de recevoir un couvercle (fig. 73). Après avoir appliqué un peu de plâtre sur les jointures pour s'opposer aux fuites, on place dans le ballon la capsule de platine contenant la substance à désagréger délayée dans un peu d'eau, et on chauffe modérément la cornue ; une lame de plomb qui s'élève verticalement dans le ballon, (fig. 74), met la capsule à l'abri des matières qui pourraient être projetées. Pour rendre l'attaque complète, on



Fig. 74.

a soin de remuer plusieurs fois le contenu de la capsule avec une spatule de platine (G. CHANCEL).

93. *Désagrégation par le fluorhydrate d'ammoniaque.*

— Le fluorhydrate d'ammoniaque attaque très-énergiquement les silicates et fournit un excellent moyen de les désagréger. Tous les silicates, même ceux qui ne sont décomposés que difficilement et d'une manière imparfaite, tant par l'acide fluorhydrique que par la fusion avec un carbonate alcalin, sont complètement décomposés quand on les fond avec du fluorhydrate d'ammoniaque. Pour faire cette attaque, on mélange, dans une capsule de platine, le silicate, préalablement réduit en poudre fine, avec 6 fois autant de fluorhydrate d'ammoniaque, on ajoute un peu d'eau pour transformer le tout en une bouillie, on chauffe d'abord modérément, puis peu à peu au rouge et on maintient cette température jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus aucune vapeur. Le premier traitement par le fluorhydrate d'ammoniaque suffit ordinairement pour décomposer complètement le silicate. On traite le résidu par l'acide sulfurique pour transformer toutes les bases en sulfate, et on évapore à sec pour chasser l'excédant d'acide ajouté. Si les sulfates ainsi obtenus ne se dissolvent pas entièrement dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique, il faut de nouveau traiter la matière par le fluorhydrate d'ammoniaque pour en opérer la décomposition complète. Quand le silicate contient beaucoup de chaux, la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre le résidu est considérable à cause de la faible solubilité du sulfate de chaux. (M. H. ROSE.)

La volatilisation du fluorhydrate d'ammoniaque et du fluorure de silicium se fait très-bien au rouge faible. Il

faut même éviter de chauffer trop fortement, car lorsque le silicate contient de l'alumine, il se forme par une forte calcination du fluorure d'aluminium que l'acide sulfurique concentré ne décompose ensuite que difficilement.

**94. Précipitation.** — Lorsqu'une réaction qui se produit dans des liqueurs limpides a pour effet de donner naissance à un corps insoluble, celui-ci se sépare tout à coup du liquide et ne tarde pas à se réunir au fond du vase ; c'est aux dépôts produits de la sorte que l'on donne en chimie le nom de *précipités*. La précipitation fournit un moyen précieux de séparer les substances les unes des autres, car, provoquée dans des conditions convenables, elle permet toujours de faire passer un seul des corps que contient une solution de l'état soluble à l'état insoluble et de l'en isoler alors à l'aide du filtre. Dans les recherches qualitatives elle est aussi constamment mise en usage pour signaler la présence des corps et les caractériser, en les engageant dans des combinaisons insolubles dont la couleur, l'aspect, ou toute autre propriété bien tranchée ne peuvent donner lieu à aucune incertitude.

Pour précipiter certaines substances il suffit quelquefois de modifier la nature du dissolvant ; c'est ce qui arrive quand on ajoute de l'eau à une solution alcoolique de résine, ou de l'alcool à une dissolution de gomme dans l'eau ; de l'acide nitrique à une solution aqueuse de nitrate de baryte, ou de l'eau à du sulfate de plomb dissous dans l'acide sulfurique concentré.

En général cependant, les précipitations ont lieu par suite d'une double décomposition qui intervient entre la

substance dissoute et celle que contient le réactif ou précipitant qu'on verse dans la solution. Ainsi, quand on ajoute du nitrate de baryte dissous à une solution qui contient du sulfate de potasse, il y a double échange entre les bases et les acides des deux sels, et il se forme aussitôt du nitrate de potasse qui reste en dissolution et du sulfate de baryte insoluble qui se précipite. Fréquemment aussi les précipités se produisent par la simple substitution d'un corps à un autre : que l'on verse par exemple de la potasse ou de l'ammoniaque dans une solution de nitrate de sesqui-oxyde de fer, ces bases se substitueront au sesqui-oxyde de fer, qui, étant insoluble, se précipitera, et la liqueur contiendra du nitrate de potasse ou du nitrate d'ammoniaque. La précipitation du cuivre par une lame de fer, celle du mercure par une lame de cuivre résultent également d'une substitution.

S'il est des précipités qui se produisent instantanément par le simple mélange des liqueurs, il en est d'autres qui n'apparaissent qu'à la longue et qui exigent même des conditions particulières pour se former. Certains précipités, par exemple, ne commencent à se déposer qu'après plusieurs heures ; d'autres ne prennent naissance qu'autant qu'on agite vivement la liqueur, ou qu'on la maintient pendant quelque temps à une température voisine de l'ébullition. Avant de se prononcer sur l'absence des corps que ces sortes de précipités sont destinés à mettre en évidence, le chimiste doit donc s'assurer que toutes les conditions que nécessite leur formation ont été satisfaites.

95. Les précipitations se font souvent dans des vases de verre cylindriques, connus dans les laboratoires sous

le nom de vases à précipités. Mais on peut les effectuer tout aussi bien dans des verres à pied, ou, si elles exigent le concours de la chaleur, dans des fioles à fond plat ou dans des ballons ; quelquefois on se sert aussi de capsules de porcelaine, mais les vases de verre doivent toujours être préférés à cause de leur transparence.

Les panses de cornues, coupées à une hauteur convenable, fournissent des vases à précipités d'un excellent usage (*fig. 75*) ; comme elles vont en se rétrécissant un peu vers le haut, tout le précipité se rassemble facilement dans le fond, et l'on n'a pas à craindre qu'une partie de la matière reste adhérente aux parois. Il est encore plus avantageux d'employer, pour confectionner ces



*Fig. 75.*



*Fig. 76.*

vases, des cornues à fond aplati, que l'on peut aisément se procurer dans les verreries (*fig. 76*).

La plupart des précipitations que nécessitent les essais qualitatifs s'effectuent très-commodément dans des tubes de verre fermés par un bout ; car on peut les chauffer quand cela est nécessaire, ou les boucher avec le pouce et les secouer si le liquide doit être agité.

96. Les précipitations faites en vue de signaler seulement la présence des corps, n'exigent pas en général des précautions particulières ; l'essai est terminé aussitôt que le précipité est assez abondant pour que l'opérateur

puisse constater les propriétés qui le caractérisent. Mais il n'en est plus de même, quand un précipité doit servir à l'élimination d'une substance. Il faut s'assurer alors que la précipitation est complète et que le précipitant a été ajouté en excès. Toutes les fois que cela sera nécessaire on devra également chauffer le mélange, l'agiter à plusieurs reprises, et, avant de séparer le précipité par le filtre, attendre qu'il se soit bien rassemblé et que la liqueur soit tout à fait limpide. (Voyez, pour plus de détails, l'article relatif à la précipitation et au traitement des précipités, dans le second volume de cet ouvrage, p. 91 et suiv.)

**97. Calcination.** — La calcination est une opération purement physique quand elle est appliquée à des corps fixes et inaltérables au feu, qu'on chauffe uniquement pour en séparer les substances volatiles qui s'y trouvent à l'état de mélange. Mais souvent aussi elle a pour effet de provoquer une véritable décomposition chimique des corps, en les dédoublant en une portion fixe qui reste pour résidu et en une partie volatile qui se dégage.

L'objet de la calcination est d'ailleurs très-varié ; ainsi, on calcine, pour en séparer l'eau, tous les hydrates et particulièrement ceux de fer et d'alumine ; pour en séparer l'acide carbonique, divers carbonates métalliques ; pour en expulser une partie de l'oxygène et amener la substance à un degré d'oxydation fixe et connu, les oxydes de manganèse, de cobalt, etc. ; pour en séparer une portion du soufre et de l'arsenic, les sulfures et les arsénio-sulfures ; pour en expulser du bitume, les houilles et les schistes. On calcine l'oxalate de chaux,

pour en dégager de l'oxyde de carbone et le transformer en carbonate de chaux ; le phosphate ammoniaco-magnésien, pour en expulser l'eau et l'ammoniaque et le convertir en pyrophosphate de magnésie ; la silice, pour la déshydrater et la rendre insoluble. Quelquefois aussi on calcine des substances telles que le quartz et les pierres très-dures, pour les *étonner* et les rendre fragiles ; dans d'autres cas, au contraire, on se propose par là de leur faire prendre de la cohésion et de les rendre moins attaquables par les réactifs, comme cela a lieu pour les argiles, pour certains hydrosilicates et un grand nombre d'hydrates.

98. Les calcinations peuvent se faire dans de petites capsules, mais ordinairement on les effectue dans des creusets munis de couvercle. Ces creusets sont d'argent, de platine, ou de porcelaine suivant la nature des substances que l'on veut calciner. Les creusets de platine sont d'un excellent usage pour ce genre d'opération, et on les emploie bien plus fréquemment que ceux d'argent ou de porcelaine. Les creusets d'argent ne peuvent servir que lorsque la calcination n'exige pas une température plus haute que celle du rouge sombre. On a recours aux creusets de porcelaine toutes les fois que la substance à calciner est susceptible d'attaquer le platine ou l'argent. On se sert aussi de simples tubes fermés par un bout quand la substance ne doit être soumise qu'à une chaleur peu intense.

Les opérations analytiques s'exécutant presque toujours sur de petites quantités de matière, on obtient ordinairement une chaleur suffisante en chauffant les creusets à la flamme des lampes à alcool. Quand la calcina-

tion exige une haute température, on se sert d'une lampe à double courant d'air, et l'on dirige au besoin dans la flamme le vent produit par le soufflet de la table d'émailleur. Pour les calcinations en grand on se sert, dans les laboratoires, de creusets de terre réfractaire qu'on chauffe dans des fourneaux avec du charbon.

Lorsque la calcination est faite, on enlève le creuset du feu, on le laisse refroidir, puis on retire le résidu en grattant avec une spatule et en essuyant le vase avec une barbe de plume ou un pinceau. Il y a des cas où la calcination nécessite quelques précautions particulières. Si l'on a affaire à une substance qui décrépite, il convient de la réduire préalablement en poudre, et de ne la chauffer que lentement et graduellement dans le creuset bien couvert. Il peut arriver aussi que le corps à calciner puisse être brûlé en partie par le contact de l'air atmosphérique, ou réduit par les vapeurs combustibles qui s'échappent de la flamme des lampes, comme cela a lieu pour les sels de plomb, pour le bi-oxyde de cuivre, etc. Pour éviter le contact de ces vapeurs ou de l'air, on place la substance dans un creuset muni de son couvercle, et on met celui-ci dans un autre creuset un peu plus grand, qu'on couvre également après l'avoir rempli de magnésie calcinée. Dans quelques cas rares, où ce moyen ne suffit pas pour préserver la substance de toute altération, on effectue la calcination dans des cornues de verre, de porcelaine ou de terre réfractaire.

99. **Oxydation.** — Dans les recherches analytiques il est souvent nécessaire d'oxyder les corps que l'on traite ;

suivant les circonstances, cette oxydation a lieu par voie sèche, ou par voie humide.

100. *Oxydation par voie sèche.* — On peut oxyder beaucoup de substances en les calcinant dans des vases ouverts disposés de façon que l'air puisse y affluer librement. Cette opération, appliquée à des matières infusibles, constitue le *grillage* proprement dit ; elle prend le nom de *scorification* ou de *coupellation* quand il y a fusion, et celui d'*incinération* si elle est destinée à brûler des substances combustibles pour en recueillir les cendres.

Le grillage a particulièrement pour objet, soit d'oxyder un corps, soit, plus fréquemment encore, d'en séparer à l'état de gaz, par le concours de l'oxygène de l'air à une haute température, des substances que la chaleur seule ne pourrait pas en dégager. Ainsi, on grille certains oxydes pour les amener au *maximum* d'oxydation ; le carbonate de manganèse, pour en expulser l'acide carbonique et convertir le résidu en oxyde intermédiaire. On grille, pour en éliminer le soufre, l'arsenic et l'antimoine, les sulfures et les arsénio-sulfures naturels, etc. On grille encore quelques chlorures pour les transformer en oxydes.

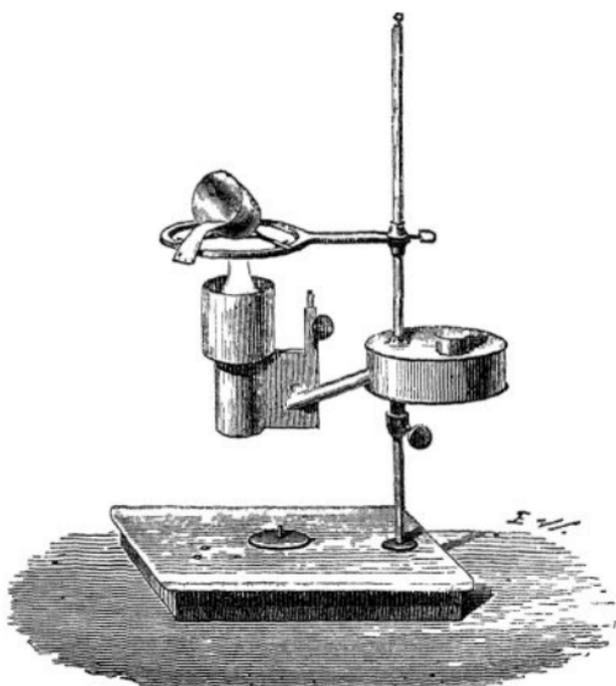
Le grillage peut être effectué, soit dans des creusets et des capsules de platine ou de porcelaine, soit dans des vases particuliers d'argile, connus sous le nom de *têts à rôtir* (*fig. 77*) ; mais on ne doit jamais se servir de vases de platine quand la substance que l'on traite contient des sulfures, des arséniures, ou des métaux très-réductibles.



*Fig. 77.*

Pour griller une substance quelconque, on la réduit

en poudre fine, et on la chauffe soit sur un fourneau ordinaire, soit dans le moufle d'un fourneau de coupelle. Dans bien des cas le grillage se fait aussi très-bien dans un creuset chauffé sur une lampe à double courant d'air ; seulement, il faut placer le creuset dans une position inclinée, et même le coucher presque sur le triangle, comme l'indique la figure 78. Une lame de platine, dont



*Fig. 78.*

une extrémité pénètre dans le creuset, tandis que l'autre s'appuie sur le support du triangle, rend le grillage bien plus rapide, car en brisant le courant d'air chaud dépouillé d'oxygène, elle permet à l'air froid de s'introduire librement dans le creuset.

Une des conditions essentielles pour la réussite de cette opération, c'est de chauffer très-modérément au commencement, et de n'élever la chaleur que lorsque tout dégagement de vapeur à une plus basse température cesse d'avoir lieu. Il faut aussi avoir soin de constamment remuer la matière avec un gros fil de platine, afin de mettre toutes ses particules en contact avec l'air atmosphérique. Quand, malgré ces précautions, on n'a pas pu empêcher la matière de se pelotonner ou de s'agglomérer, il faut la retirer, la porphyriser dans un mortier d'agate, puis la soumettre de nouveau au grillage.

L'addition d'un peu de charbon favorise ordinairement le grillage des arséniures et des arsénio-sulfures, mais il est inutile et souvent nuisible pour celui des sulfures. Certains sulfures se transforment en sulfates que la chaleur ne décompose que difficilement et d'une manière incomplète; c'est ce qui a lieu, par exemple, pour le sulfure de zinc. Dans ce cas, on parvient en général à obtenir un oxyde pur, en calcinant la matière grillée en présence d'un peu de carbonate d'ammoniaque.

101. Beaucoup de substances qui résistent au grillage, s'oxydent très-complètement quand on les fait fondre ou *déflagrer* avec du nitrate de potasse. Quand on soumet à ce traitement les sulfures, les arséniures, les arsénio-sulfures métalliques, le métal se retrouve à l'état d'oxyde insoluble, tandis que le soufre et l'arsenic sont transformés en sulfate et en arséniate de potasse qui se dissolvent. C'est par ce moyen aussi que l'on convertit l'oxyde de chrome en chromate de potasse, les oxydes de manganèse en manganate ou permanganate, etc. Comme l'action est souvent très-vive, on doit opérer avec précau-

tion, et seulement sur de petites quantités de matière. Pour la plupart des essais qualitatifs ce mode d'oxydation s'effectue commodément sur une lame, ou dans une



Fig. 79.

petite cuiller de platine (*fig. 79*). Si l'on avait à traiter de la sorte beaucoup de matière, il faudrait faire le mélange avec le nitre

dans un mortier, et le projeter peu à peu, et par petites quantités à la fois, dans un creuset incandescent.

Le chlorate de potasse est un oxydant plus énergique encore que le nitre ; il ne convient pas cependant de le substituer à ce sel, car dans bien des cas il donne lieu à de violentes explosions.

102. *Oxydation par voie humide.* — Les principaux agents auxquels on a recours pour oxyder les corps par voie humide, sont : l'acide nitrique à divers degrés de concentration, l'eau régale et le chlore. A chaud, l'acide nitrique oxyde et dissout presque tous les métaux ; il attaque beaucoup de sulfures et transforme leur soufre en acide sulfurique ; il oxyde les sels de protoxyde de fer et les convertit en sels de sesqui-oxyde, etc. L'eau régale est employée pour attaquer les corps qui résistent à l'action de l'acide nitrique (or, platine, etc.). Les corps déjà dissous, tels que l'acide sulfureux, les sulfites, les hyposulfites, les sels de protoxyde de fer, de cobalt, peuvent, en général, être peroxydés au moyen d'un courant de chlore que l'on fait passer dans la solution. Dans la plupart des cas, on arrive également à une oxydation prompte et complète, en projetant à plusieurs reprises un peu de chlorate de potasse en poudre, dans la solution chaude additionnée préalablement d'acide chlorhydrique.

103. **Réduction.** — Cette opération a pour objet d'enlever l'oxygène, en totalité ou en partie, à un oxyde ou à une combinaison oxydée quelconque ; elle est donc l'inverse de l'oxydation et peut, comme celle-ci, avoir lieu par voie sèche ou par voie humide.

104. *Réduction par voie sèche.* — On l'effectue en chauffant, à une température plus ou moins élevée, le corps à réduire avec du charbon ou dans une atmosphère de gaz hydrogène. Pour les réductions au moyen de l'hydrogène, on emploie ordinairement l'appareil représenté dans la figure 80 : A, est un flacon pour dégager de

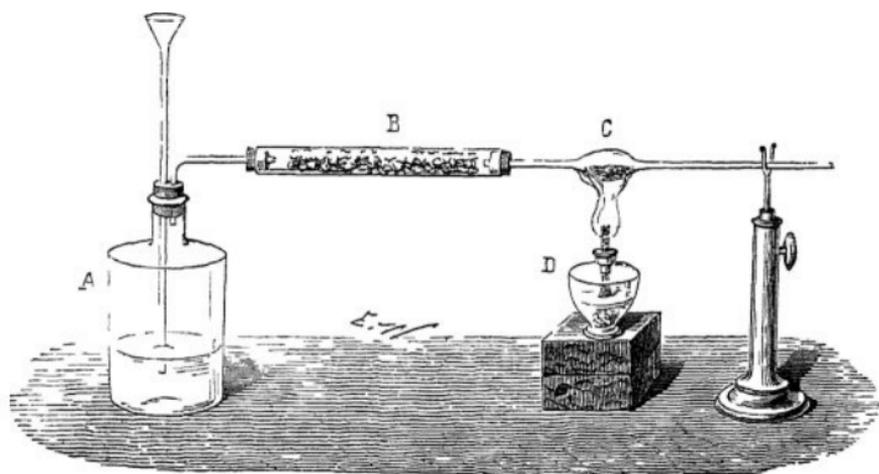


Fig. 80.

l'hydrogène, au moyen du zinc en grenailles et de l'acide sulfurique étendu ; il est muni d'un tube à entonnoir par lequel on verse l'acide ; B, est un tube rempli de morceaux de chlorure de calcium destinés à dessécher l'hydrogène ; C, est la boule d'un tube de verre peu fusible dans laquelle se trouve la substance à réduire. Quand

l'appareil a fonctionné à froid assez longtemps pour que l'on puisse être assuré que tout l'air qu'il contenait a été expulsé par l'hydrogène, on chauffe la boule contenant la substance au moyen de la lampe D, et on la maintient au rouge jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau. On éteint alors la lampe, on continue à faire passer de l'hydrogène, et on ne retire la substance que lorsque le tube à boule est tout à fait froid.

103. Au tube à boule, on peut souvent substituer avec avantage un creuset de platine ou de porcelaine, muni d'un couvercle percé au centre d'une ouverture dans laquelle s'engage le tube qui amène l'hydrogène. La figure 81 in-

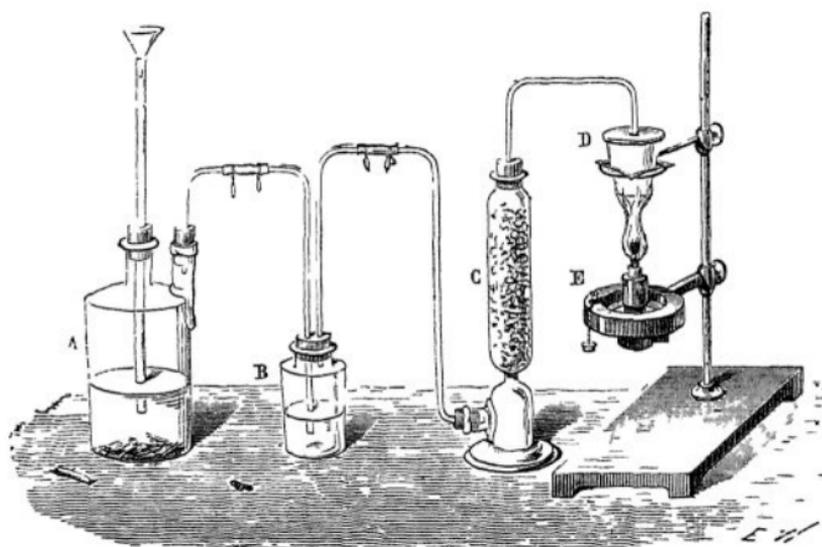


Fig. 81.

dique la disposition de l'appareil : A, est le flacon à deux tubulures dans lequel se produit l'hydrogène ; B, est un flacon contenant de l'acide sulfurique concentré ; C, est une éprouvette à gaz, remplie de fragments de chlorure

de calcium où s'achève la dessiccation de l'hydrogène commencée dans le flacon B; D, est le creuset contenant la substance; on le chauffe au moyen de la lampe E à double courant d'air quand tout l'air a été expulsé. Lorsque la réduction est terminée, on cesse de chauffer le creuset, mais on continue de faire passer de l'hydrogène jusqu'à ce qu'il soit complètement refroidi.

106. Certaines réductions par l'hydrogène nécessitent le concours d'une chaleur intense; dans ce cas, les moyens précédents n'étant pas applicables, on met la substance en poudre fine dans une nacelle que l'on introduit dans un tube de porcelaine *ab* (fig. 82), placé

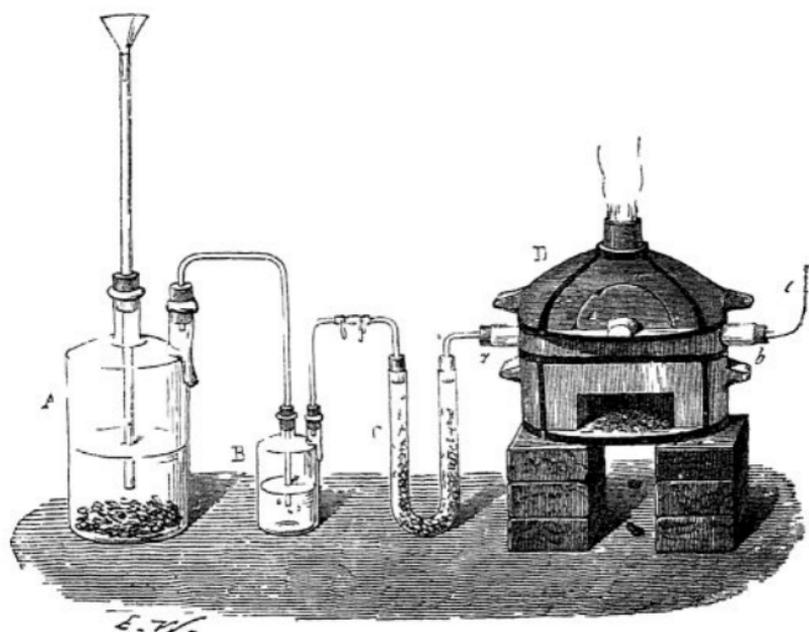


Fig. 82.

horizontalement dans un fourneau D. L'extrémité *a* de ce tube est en relation avec un appareil à hydrogène,

composé du générateur A, du flacon B qui contient de l'acide sulfurique concentré, et du tube dessiccateur C rempli de ponce sulfurique ou de fragments de chlorure de calcium ; à l'autre extrémité on adapte un bouchon dans lequel passe un tube étroit *c* ouvert aux deux bouts. Quand on juge que l'appareil est entièrement rempli d'hydrogène, on entoure le tube de charbons incandescents, et on le maintient rouge aussi longtemps que l'on observe un dégagement de vapeur d'eau par l'extrémité du tube *c*. On enlève ensuite le feu, on laisse refroidir sans interrompre le courant d'hydrogène, puis on retire la nacelle.

107. La réduction par le charbon peut avoir lieu, soit en mélangeant intimement ce combustible avec la substance à réduire, soit par voie de cémentation. On a recours au premier moyen quand un excès de charbon est nécessaire pour que la réduction soit complète. Le mélange est soumis à une chaleur intense dans un creuset en argile réfractaire ; par là, le carbone est converti en oxyde de carbone, en acide carbonique ou en un mélange de ces deux gaz. Les oxydes métalliques qui se réduisent à une chaleur modérée produisent particulièrement de l'acide carbonique ; ceux dont la réduction exige une très-haute température et un grand excès de charbon, dégagent de l'oxyde de carbone. Il est à remarquer que les métaux réduits de cette manière retiennent souvent un peu de charbon en combinaison. Ce mode de réduction peut être employé toutes les fois que les impuretés du charbon sont sans influence sur le produit de l'opération ; on traite, par exemple, de la sorte les sulfates de baryte et de strontiane, pour les convertir en sulfures attaquables par les acides.

La réduction par cémentation s'effectue en chauffant la substance, à une température suffisamment élevée, dans un creuset en charbon des cornues ou dans un creuset brasqué (19, p. 30); elle commence à la circonférence et se propage graduellement jusqu'au centre. Ce moyen de réduction doit être préféré au précédent toutes les fois qu'il est praticable; non-seulement il fournit un produit plus pur, mais la matière, quand elle est fusible, peut bien plus facilement se réunir en un seul culot.

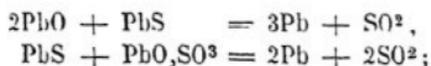
108. Quelques réductions exigent que la matière soit fondue dans un creuset en présence de substances qui agissent à la fois comme réductifs et comme fondants. Les réactifs le plus fréquemment employés pour cet objet, sont : un mélange de carbonate de soude et de charbon, le cyanure de potassium, et le *flux noir*. Ce dernier, très-fréquemment employé autrefois, est un mélange de carbonate de potasse et de charbon très-divisé; on l'obtient, en laissant brûler tranquillement un mélange intime de 2 parties de crème de tartre et de 1 partie de nitre auquel on met le feu avec un charbon allumé.

Le flux noir et le cyanure de potassium sont en même temps fondants, réductifs et désulfurants; on en fait souvent usage pour les essais de plomb, de cuivre et d'étain.

Comme dans cette opération la matière se boursoufle ordinairement beaucoup, surtout au commencement, il faut avoir soin de ne remplir les creusets qu'aux deux tiers environ.

109. La réduction peut avoir lieu quelquefois, sans l'intervention directe d'aucun agent réducteur, en gril-

lant d'abord la substance pour l'oxyder en partie, et la calcinant ensuite en vase clos. Les métaux de plusieurs sulfures peuvent être réduits et extraits de cette manière. Quand on grille de la galène, par exemple, il arrive un moment où la matière contient à la fois du sulfate de plomb, de l'oxyde de plomb provenant de la décomposition partielle du sulfate, et du sulfure non altéré. Si l'on soumet ce mélange à l'action d'une chaleur assez intense pour le fondre, l'oxyde réagira sur le sulfure, le sulfure sur le sulfate, comme l'indiquent les équations suivantes :



par là, il se fait de l'acide sulfureux qui se dégage et le plomb réduit à l'état métallique se rassemble au fond du creuset.

110. *Réduction par voie humide.* — Dans le cours d'une analyse, il arrive assez souvent qu'il soit nécessaire d'amener au minimum d'oxydation certains corps contenus dans une solution. Divers moyens peuvent conduire au but; voici ceux auxquels on a le plus fréquemment recours.

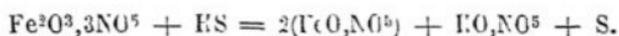
Les sels de sesquioxyde de fer, et plusieurs autres, sont facilement réduits à un degré inférieur d'oxydation, quand on met une lame de zinc dans leur solution préalablement additionnée d'acide sulfurique. Ce mode de réduction par l'hydrogène naissant, s'effectue rapidement et d'une manière complète; mais il présente l'inconvénient d'introduire dans la liqueur un métal étranger.

L'hyposulfite de soude permet de réduire facilement au minimum les sels de fer et de cuivre. Quand on

verse ce réactif dans la solution d'un sel de sesquioxyde de fer, la liqueur se colore en violet intense ; mais cette coloration ne tarde pas à disparaître, et tout le fer est alors à l'état de protoxyde. Les sels de deutoxyde de cuivre se comportent de même en présence de l'hypo-sulfite de soude ; leur solution est décolorée en quelques instants et ne contient plus que du protoxyde. La réduction de ces oxydes a pour effet de transformer l'acide hyposulfureux ( $S^2O^2$ ) en acide tétrathionique ( $S^4O^5$ .)

L'acide sulfureux est encore un agent de réduction fréquemment employé. Il sert à réduire au minimum les sels de sesquioxyde de fer, à convertir l'acide arsénique en acide arsénieux, etc. Quand on traite par l'acide sulfureux la solution d'un sel de sesquioxyde de fer, elle se colore en rouge ; mais sous l'influence de la chaleur cette teinte s'affaiblit peu à peu, et elle disparaît complètement aussitôt que tout le fer est amené au minimum.

Un des meilleurs moyens de transformer un sel de sesquioxyde de fer en sel de protoxyde, consiste à faire passer dans la solution un courant d'hydrogène sulfuré. La réduction s'opère très-bien, même quand la liqueur contient beaucoup d'acide nitrique libre :



Le soufre qui se précipite ne tarde pas à s'agglomérer, et la liqueur est tout à fait limpide quand la réduction est achevée. Pour éliminer l'excédant d'hydrogène sulfuré, il suffit de faire passer dans la solution un courant d'acide carbonique, jusqu'à ce que le gaz qui se dégage ne brunisse plus un papier imprégné d'acétate de plomb.

111. Plusieurs métaux peuvent être réduits au sein de

leur dissolution et précipités à l'état métallique. Ainsi, on précipite l'or, par le sulfate de protoxyde de fer ou par l'acide oxalique ; l'argent, par le nitrate de protoxyde de fer ; le mercure, par le protochlorure d'étain ou par l'acide phosphoreux, etc. Beaucoup de métaux sont aussi réduits par voie humide quand on plonge dans leur solution la lame d'un métal plus oxydable ; on précipite de cette manière, le cuivre par le fer, le zinc, ou le plomb ; le mercure par le cuivre ; l'antimoine par l'étain, etc. Ce mode de réduction est fréquemment usité dans les essais par voie humide.

## VI

### EMPLOI DE LA LOUPE ET DU MICROSCOPE.

112. Les observations à la loupe et au microscope ont acquis beaucoup d'importance et sont devenues un puissant auxiliaire de l'analyse chimique. Un simple examen au microscope suffit presque toujours pour indiquer si l'on a affaire à une substance homogène ou à un mélange. C'est ainsi que M. H. Rose a pu démontrer que le *kermès* ou soufre doré d'antimoine, que l'on considérait comme un composé défini, n'était pas une substance homogène ; car examiné au microscope on reconnaît qu'il contient deux substances différentes : l'une, qui est blanche et cristalline, est de l'oxyde d'antimoine ; l'autre, qui est colorée en brun et qui forme la plus grande partie du *kermès*, est du sulfure d'antimoine. Mais, c'est surtout dans l'étude des matières d'origine organique que ces instruments rendent les services les plus signalés, car, dans ce cas, il n'est pas rare que leur emploi en apprenne bien plus que

celui des réactifs, sur la nature des principes immédiats qui font partie de ces substances. L'utilité de ces sortes d'observations justifiera les détails dans lesquels nous allons entrer.

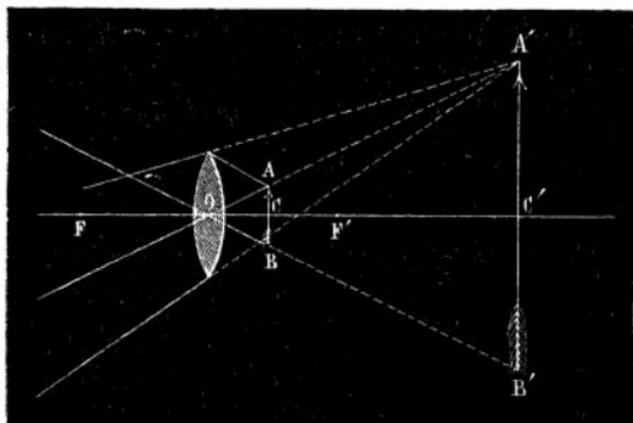
113. L'œil est ainsi conformé qu'il ne peut apercevoir nettement que les objets situés au delà d'une certaine distance, appelée distance de la vue distincte. Alors seulement les rayons issus d'un même point forment en traversant les milieux réfringents de l'œil un faisceau conique dont le sommet se trouve sur la rétine, et l'image d'un point est elle-même un point. Si l'objet est à une distance inférieure à cette limite, chaque faisceau rencontre la rétine en avant de son sommet, l'image de chaque point est un cercle de dimensions sensibles et l'image résultante devient trouble et confuse.

D'autre part, la sensibilité de la rétine n'étant pas indéfinie, deux points très-voisins l'un de l'autre, sur l'objet situé à la distance de la vision distincte, ne produisent pas sur la rétine des impressions séparées, exactement comme l'impression produite sur la peau de la main par les deux pointes très-rapprochées d'un compas est celle d'une piqûre unique. Les détails d'un objet ne sont donc pas visibles. Mais si cet objet se rapproche de l'œil, sa grandeur apparente augmente, l'angle que sous-tendent les deux points devient plus considérable, l'image unique finira donc par se dédoubler, et l'on percevra indistinctement les détails de l'objet agrandi. Il existe donc un moyen très-simple de grossir les objets, c'est de les observer de très-près.

114. La vision distincte des détails des corps que l'on examine est ainsi soumise à deux conditions contradic-

toires : ces objets doivent être très-rapprochés de l'œil, ils doivent en être éloignés d'une certaine distance. L'emploi de la *loupe*, lentille convergente qu'on interpose entre l'œil et l'objet, permet de réaliser à la fois ces deux conditions, en changeant le degré de convergence des rayons qui composent chaque faisceau, sans altérer l'obliquité mutuelle de ces faisceaux.

Soit  $O$  (*fig. 83*) le centre optique de la lentille,  $OF = OF'$  sa distance focale principale,  $AB$  un objet placé à



*Fig. 83*

une distance moindre que  $OF$ . D'un point quelconque  $A$  de cet objet, arrive sur la lentille un faisceau de rayons qui forme un cône ayant son sommet en  $A$  et s'appuyant sur le contour de la lentille. Après sa réfraction, ce faisceau forme un autre cône dont la base est la même, mais dont le sommet se trouve reporté en  $A'$  sur la ligne  $AO$ . On voit donc que le degré de divergence des rayons d'un même faisceau a diminué, mais que l'angle de deux faisceaux, tels que ceux qui émanent de  $A$  et de  $B$ , est resté

le même. Si donc on place l'œil derrière la loupe et en contact avec elle, l'effet produit sur la rétine sera le même que si l'objet, grossi dans le rapport de  $A'B'$  à  $AB$ , se trouvait transporté à la distance  $OC'$ ; et si d'autre part cette distance est celle de la vision distincte de l'observateur, l'objet sera vu nettement. Or avec une lentille donnée, il sera toujours possible de remplir cette dernière condition, puisque la distance  $OC'$  augmente en même temps que la distance  $OC$ , et peut même devenir infinie. Il suit de là qu'un myope devra placer l'objet plus près de la loupe qu'un presbyte et obtiendra un grossissement moindre.

Nous avons supposé l'œil placé tout contre la surface du verre. Cette position est en effet la meilleure, en ce qu'elle permet à un plus grand nombre de faisceaux de pénétrer dans l'ouverture de la pupille, et que l'œil aperçoit aussi à la fois une plus grande étendue d'objets. Mais il est clair qu'elle n'est pas indispensable, et que si l'image  $A'B'$  se forme derrière la lentille à une distance moindre que celle de la vision distincte, on pourra toujours, en s'en éloignant, trouver le point d'où on l'aperçoit avec la plus grande netteté. Mais le grossissement sera d'autant moindre que l'œil devra se placer plus loin de la lentille.

Si la distance focale de la loupe diminue, son pouvoir grossissant augmente, puisque l'objet doit toujours être placé entre le foyer et la lentille, et l'image se former à une distance constante. On ne peut cependant, sans inconvénient, augmenter indéfiniment le pouvoir grossissant de la loupe : car les surfaces trop fortement convexes de la lentille impriment aux rayons trop inclinés

sur l'axe une direction telle que ceux d'un même faisceau ne semblent plus émaner d'un même point, et que l'image est déformée sur les bords. On ne peut donc observer que des points très-rapprochés de l'axe, le *champ* de la loupe devient très-resserré. Tel est l'inconvénient des loupes Stanhope et Coddington, des loupes en cristal de roche fondu de M. Gaudin.

La loupe peut néanmoins rendre au chimiste de véritables services, particulièrement dans le triage mécanique des substances mélangées. Il est inutile alors de dépasser un grossissement de 10 à 15 fois en diamètre. Pour ces opérations, il peut être quelquefois avantageux de recourir à la loupe montée ou microscope simple de M. Raspail. Cependant le bas prix auquel nos opticiens peuvent livrer aujourd'hui de petits microscopes composés, la netteté des images, l'étendue du champ de ces instruments les font presque toujours préférer.

113. Un microscope se compose essentiellement de deux lentilles ou de deux systèmes de lentilles convergentes; l'une tournée vers l'objet porte le nom d'*objectif*, l'autre contre lequel on applique l'œil est l'*oculaire*. Si l'on réduit le microscope à deux lentilles, le rôle de chacune d'elles et la marche des rayons sont faciles à déterminer.

L'objet très-petit AB (*fig. 81*), est placé devant l'objectif O, à une distance un peu supérieure à sa distance focale principale toujours très-courte. Les rayons qui traversent la lentille vont donc former de l'autre côté, en A'B', une image renversée très-amplifiée et réelle, c'est-à-dire dont chaque point est un véritable point lumineux d'où émane un faisceau de rayons divergents. Il est pos-

sible d'examiner de très-près et à la loupe cette image déjà amplifiée, comme on examinerait un objet réel. C'est

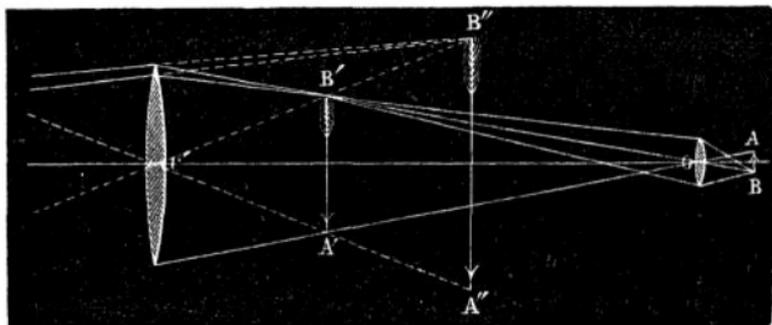


Fig. 84.

l'oculaire qui remplit cette fonction de loupe et fait voir cette image en  $A'' B''$ , toujours renversée, sous un nouveau degré d'amplification et à la distance de la vue distincte de l'observateur.

On voit d'après cela que le grossissement définitif, ou le rapport des dimensions de la dernière image à celles de l'objet lui-même, dépend et de l'objectif et de l'oculaire, quoique ce dernier, de distance focale beaucoup plus considérable que l'objectif, n'ait sur le grossissement qu'une influence secondaire. Aussi, chaque microscope possède-t-il, en général, plusieurs systèmes d'objectifs et d'oculaires, dont l'accouplement varié produit tous les degrés de grossissements dont on peut avoir besoin. On fait des microscopes dont le grossissement atteint et dépasse 1500 diamètres. Mais le chimiste n'a pour ainsi dire jamais besoin de ces puissants instruments : un grossissement de 60 à 100 fois suffit pour toutes ses observations. Il est à remarquer aussi que le champ du microscope, ou l'espace que l'œil embrasse à

travers l'instrument, est d'autant plus restreint que le grossissement est plus considérable.

116. Le microscope réduit à deux verres, comme nous l'avons supposé, présenterait dans la pratique de graves inconvénients. En premier lieu, ces lentilles, étant deux loupes de distance focale assez petite, ont le défaut de déformer les images, au moins sur les bords. En outre, chacun des rayons qui partent d'un même point de l'objet, résulte en réalité de la superposition d'une infinité de rayons de diverses couleurs et inégalement réfrangibles; ces divers rayons forment autant d'images réelles, de différentes grandeurs, à des distances différentes de l'objectif, et par suite de l'oculaire. Il est impossible que, vues à travers cette dernière lentille, toutes ces images soient également nettes et exactement superposées : l'image définitive est donc confuse et de plus colorée sur les bords. Ce dernier défaut, ou l'aberration de réfrangibilité, est beaucoup plus grave encore que le premier.

On les corrige tous deux en employant pour objectif et pour oculaire des systèmes de verres combinés. L'objectif est formé de deux très-petites lentilles, l'une biconvexe en flint-glass, l'autre plan concave en crown-glass, appliquées l'une sur l'autre, et dont l'ensemble constitue un verre convergent encore, mais achromatique, c'est-à-dire donnant sensiblement à la même distance les images formées par les divers rayons. On superpose souvent deux et trois lentilles achromatiques, qui produisent le même grossissement qu'une seule de foyer plus court, sans déformer l'image autant que le ferait cette lentille unique.

On introduit en outre entre l'objectif et l'image réelle

A'B' un troisième verre, appelé verre de champ ou verre collecteur. Cette lentille convergente a pour premier effet de concentrer les rayons sortant de l'objectif, de diminuer par conséquent l'image réelle que l'on regarde avec l'oculaire. Par là, il augmente le champ de la vision, mais il diminue le grossissement. Cet inconvénient est compensé par la propriété de ce verre de contribuer à l'achromatisme de l'instrument : car il agit de telle manière sur les images colorées données par l'objectif, que ces images se distribuent sur un cône dont le sommet est le centre optique de l'oculaire proprement dit, et par leur superposition produisent, relativement à ce verre, une image achromatique. Cette disposition, indiquée par Huyghens, la seule connue pendant longtemps pour achromatiser les microscopes et les lunettes, sert aujourd'hui à perfectionner l'achromatisme des images données par les objectifs composés. L'ensemble du verre de champ et de l'oculaire proprement dit constitue un oculaire composé, auquel on donne le nom d'oculaire d'Huyghens ou oculaire négatif.

Enfin un diaphragme placé dans le plan où vient se former l'image réelle de l'objet, arrête les rayons trop inclinés sur l'axe, et par suite supprime les parties de l'image dont la déformation serait trop sensible.

**117. Disposition et usage des microscopes.** — La disposition des microscopes varie beaucoup suivant les goûts du constructeur et de l'observateur. Ceux dont on se sert le plus fréquemment dans les laboratoires sont verticaux. Les deux systèmes de lentilles sont montés aux extrémités d'un même tube de cuivre A B (*fig. 83*),

noirci intérieurement. Ce tube se meut dans une direction verticale, soit en glissant à frottement dans un

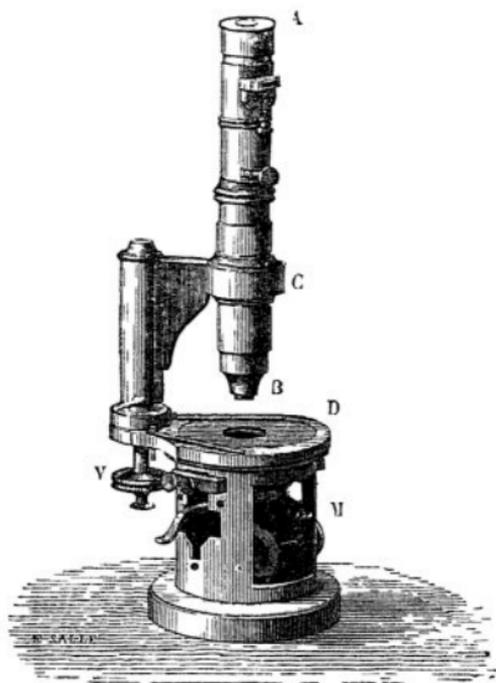


Fig. 85.

anneau métallique C, soit au moyen d'une crémaillère commandée par un pignon et un bouton. Une vis micrométrique V sert en outre à lui imprimer un mouvement très-lent dans le même sens. Au support ou pied de l'instrument sont fixés, d'abord le porte-objet D, anneau métallique sur lequel on place les lames de verre où

est déposé l'objet à examiner ; puis un miroir concave M que l'on tourne de telle façon qu'il réfléchisse sur l'objet la lumière blanche des nuées ou celle d'une lampe.

**118. Éclairage.** — Pour que les divers détails de l'image soient encore visibles malgré le grossissement, il faut avoir soin de toujours proportionner l'éclairage de l'objet au pouvoir amplifiant des lentilles que l'on emploie. On doit éviter un éclairage trop intense, car il est rare que l'on soit gêné par un défaut de lumière, tandis qu'un excès fatigue toujours l'observateur et peut même

nuire à la netteté de l'image en détruisant l'ombre des contours.

La lumière la plus convenable pour de bonnes observations microscopiques est celle que réfléchissent les nuages quand le ciel est couvert. Le microscope étant placé devant une fenêtre, on reçoit les rayons lumineux sur le miroir M et on fait tourner celui-ci jusqu'à ce qu'ils se réfléchissent dans l'axe de l'appareil. Un diaphragme mobile percé de trous de différentes grandeurs, et une lame de verre dépoli, sont disposés entre le miroir et l'objet, et permettent de modifier à volonté la quantité de lumière qu'il reçoit. Une bonne lampe placée à une distance convenable de l'appareil fournit également un bon éclairage et peut remplacer la lumière naturelle.

Pour les objets opaques, on a recours à un autre mode d'éclairage. On les éclaire par-dessus au moyen d'une lentille convergente montée sur le corps du microscope, ou, ce qui vaut mieux, fixée à l'extrémité d'un bras mobile (*fig. 86*) indépendant de l'instrument.



*Fig. 86.*

Dans quelques cas on combine ces deux modes d'éclairage, car la manière dont l'objet reçoit la lumière influe beaucoup sur la netteté et l'aspect de l'image.

**119. Emploi de la lumière polarisée.** — La lumière polarisée subit, en traversant certains corps, des modifi-

cations curieuses, qu'il est souvent intéressant d'étudier. Ainsi, beaucoup de cristaux présentent dans ces circonstances des phénomènes remarquables de coloration; les grains de fécule se présentent sous un aspect particulier qui permet d'étudier plus aisément leur constitution, et de reconnaître quelquefois leur origine, etc.

Ce genre de recherches exige que le microscope soit pourvu de deux pièces accessoires, à savoir un polariseur et un analyseur.

Le *polariseur* consiste en un prisme de *Nicol*, que l'on place dans l'ouverture pratiquée dans la platine, immédiatement au-dessous du porte-objet. De cette manière les rayons réfléchis par le miroir traverseront ce prisme et seront par là complètement polarisés à l'émergence.

L'analyseur est un prisme de spath d'Islande enchâssé dans une monture qui peut se placer au-dessus de l'oculaire qu'elle emboîte comme une sorte de capuchon. En regardant à travers ce prisme on voit deux images de l'ouverture de l'oculaire, qui ont une intensité variable

selon la position relative du plan de polarisation et de la section principale du prisme. On arrive aisément, en faisant tourner la monture de l'analyseur, à effacer une des deux images, ce qui arrive lorsque la section principale du prisme

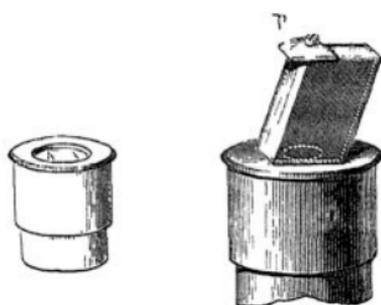


Fig. 87.

est parallèle ou perpendiculaire au plan de polarisation. Cependant il est plus simple de cacher une des images au moyen d'une petite plaque P (*fig. 87*), mobile au

dessus du prisme. Le microscope étant ainsi disposé, la manière d'observer est la même que si l'on faisait usage de lumière ordinaire.

**120. Supports.** — Pour supporter les objets à examiner, on se sert de plaques de verre mince, larges de 2 à 3 centimètres et longues de 5 à 6. Ces plaques doivent être faites avec des glaces parfaitement polies et dressées. Le verre à vitre doit être rejeté, car les sinuosités que présente sa surface pourraient gêner les observations; de plus, comme ses faces ne sont jamais, ni planes, ni parallèles, la mise au point deviendrait difficile, et l'on ne pourrait obtenir une égale netteté dans toute l'étendue du champ.

Outre ces plaques qui servent de porte-objet, on doit en avoir d'autres, plus petites, destinées à recouvrir les corps que l'on examine. On se sert pour cet objet de petites lames carrées, d'environ 15 millimètres de côté; elles sont extrêmement minces afin de ne pas gêner la mise au foyer quand on emploie de forts grossissements.

Pour l'examen des liquides on fait quelquefois usage de lames de verre dans lesquelles se trouve taillée une petite cavité en forme de godet. Mais, ce genre de support doit être rejeté, car il présente l'inconvénient de soumettre à l'observation une trop grande épaisseur de liquide.

Enfin, les objets opaques, que l'on éclaire par-dessus, sont quelquefois placés sur des plaques de verre noir; cependant on peut se servir dans ce cas d'une lame ordinaire, en ayant soin de tourner le miroir réflecteur de manière qu'il n'envoie pas de lumière sur l'objet.

**121. De la préparation des objets.** — L'examen des liquides se fait avec la plus grande facilité. Il suffit d'en prendre une très-petite goutte que l'on place sur le porte-objet et que l'on recouvre d'une lamelle de verre mince. Il faut se tenir en garde contre l'emploi d'une goutte trop volumineuse, qui fait perdre de la transparence à la préparation lorsque le liquide contient des corpuscules solides. Souvent même, lorsque ces corpuscules existent en quantité trop considérable, il est nécessaire d'étendre cette gouttelette par un liquide qui isole mieux ces globules. Mais le choix de ce liquide est loin d'être indifférent, car il est indispensable qu'il n'altère pas les corpuscules que l'on étudie. L'eau, par exemple, dissout les globules rouges du sang, déforme les globules blancs, et ne saurait être employée pour l'étude de ce liquide. Dans ce cas on peut se servir avec succès d'une dissolution d'albumine, qui est sans action sur les corpuscules sanguins. Il est donc indispensable d'avoir quelques données sur la nature des solides en suspension dans le liquide que l'on examine, afin de ne leur faire subir aucune altération.

Si la substance à examiner est solide et transparente, on la place sur la plaque de verre porte-objet, et on la recouvre d'une lame mince, après l'avoir mise en suspension dans un liquide convenable (eau, alcool, etc.). L'addition de ce liquide a l'avantage de donner plus de transparence à la préparation, et d'en faire un tout homogène que la lumière traverse facilement sans rencontrer des surfaces sur lesquelles elle puisse se réfléchir.

Dans bien des cas, il est nécessaire de soumettre l'objet à une sorte de dissection préalable, afin d'isoler

les parties que l'on veut examiner ; l'emploi de la loupe peut être très-utile pour cette préparation préliminaire.

Quelquefois on obtient une préparation assez nette en plaçant l'objet entre deux plaques de verre ordinaire que l'on fait glisser l'une sur l'autre pour le broyer. Mais cette manière d'opérer pouvant facilement altérer la substance ne doit être employée qu'avec beaucoup de circonspection.

Si la substance que l'on étudie est opaque, on peut souvent lui donner une transparence suffisante, en la réduisant à l'aide d'un scalpel ou d'un rasoir en lamelles très-minces, et en plaçant celles-ci dans un liquide convenablement choisi. Ce mode de préparation s'applique très-bien à l'examen des tissus végétaux, du tissu osseux etc.

Dans les recherches chimiques, on a souvent intérêt à examiner si un corps qui se dépose d'une dissolution par évaporation ou par précipitation, est amorphe ou cristallin, et, dans ce dernier cas, à déterminer la forme des cristaux. On y arrive en plaçant sur une plaque de verre une goutte de la dissolution et en la laissant évaporer soit spontanément, soit à une douce chaleur ; on peut alors suivre, sous le microscope, la formation du dépôt et arriver ainsi au résultat cherché.

**122. De l'examen des préparations.** — La préparation faite, et placée sur le porte-objet, il s'agit de la mettre *au point* ou *au foyer*. Dans ce but, on fait d'abord glisser le corps du microscope dans sa monture, puis on achève de lui donner la position convenable en lui imprimant un mouvement très-lent au moyen de la vis

micrométrique. Il faut avoir soin de ne pas imprimer à l'appareil un mouvement trop brusque qui pourrait briser les plaques de verre servant de support.

En général, les préparations ont plus d'étendue que le champ du microscope, et il est nécessaire de les faire courir sur le porte-objet afin d'en examiner toutes les parties. Il ne faut pas perdre de vue, dans cette manœuvre, que les objets sont vus renversés et qu'un mouvement réel à droite, par exemple, se traduit par un mouvement à gauche quand on a l'œil sur le microscope. L'habitude rend d'ailleurs l'observateur bientôt maître de cette illusion.

Il importe aussi de choisir les objectifs les plus convenables aux objets examinés. Si un fort grossissement a l'avantage de mieux accuser les détails, il est souvent utile d'en employer un faible pour mieux saisir l'ensemble d'une préparation. Il convient, en général, de se servir d'abord d'un objectif peu puissant, dont l'emploi est beaucoup plus facile pour les personnes peu habituées aux observations microscopiques, et de passer ensuite à un plus fort grossissement, lorsqu'on aura, par ce premier examen, acquis quelques données sur le corps que l'on étudie.

**123. De l'emploi des réactifs chimiques.** — L'action des réactifs sur les objets soumis à l'observation peut donner sur leur nature de précieux renseignements.

Ainsi, l'acide acétique dissout entièrement les globules du sang, tandis qu'il dissout ceux du pus en laissant intact leur noyau. La potasse, la soude, l'ammoniaque, l'éther, dissolvent les globules de matière grasse qui ré-

sistent à l'action des acides. L'oxalate de chaux qui se trouve quelquefois dans les sédiments de l'urine, est insoluble dans l'acide acétique, qui dissout au contraire avec facilité le phosphate ammoniaco-magnésien. La dissolution d'iode bleuit les matières amylacées, etc.

Ces exemples suffisent pour faire comprendre tout le parti que l'on peut tirer de l'emploi convenablement dirigé de quelques réactifs chimiques. Souvent même il peut être utile de faire agir successivement plusieurs réactifs sur la substance afin d'apprécier les diverses modifications qu'elle peut subir.

Le moyen le plus commode d'examiner cette action, consiste à prendre une goutte du réactif à l'extrémité d'une baguette de verre, et à la déposer à côté de la plaque qui recouvre la préparation. De cette manière le réactif pénètre peu à peu par capillarité, en sorte qu'il est facile de suivre son action qui ne s'opère que lentement. Quand on n'a aucun intérêt à ménager la préparation, on peut faciliter la pénétration du liquide en soulevant un peu le bord de la plaque. Mais, le réactif agissant alors plus vite, il est moins facile de suivre les modifications qu'il apporte aux corps avec lesquels on l'a mis en contact.

**124. Des erreurs dues à la présence des corps étrangers.** — Les personnes peu habituées aux observations microscopiques doivent se tenir en garde contre certaines illusions qui pourraient leur faire commettre des erreurs graves. Ainsi, il arrive très-souvent que des corps étrangers, tels que des poussières, des filaments, des bulles d'air, etc., occupent une large part de la

préparation que l'on examine, et l'on comprend toute l'importance qu'il y a de savoir les distinguer des objets que l'on recherche.

Il est rare qu'en interposant un liquide entre les deux plaques de verre on n'emprisonne pas en même temps quelques bulles d'air; mais avec un peu d'habitude il est très-facile de les reconnaître. Ces bulles d'air sont en général sphériques, à contour foncé, et à centre brillant; elles ne contiennent rien dans leur intérieur. Quelquefois, surtout quand le liquide est en couche très-mince, elles prennent toutes sortes de formes, et se présentent en plaques plus ou moins irrégulières dont les contours sont toujours noirs. Si l'on imprime une légère pression sur la plaque supérieure de la préparation, on les voit se déformer aussitôt, comme cela arrive à une goutte d'eau que l'on presse entre deux lames de verre.

Outre cette cause d'erreur, il faut aussi se tenir en garde contre des points rougeâtres dus à des restes d'oxyde de fer employé pour polir les verres, et contre des laies irrégulièrement disposées qui traversent ces verres, surtout lorsqu'ils servent depuis longtemps. Il faut également tenir compte des traces de matières grasses que laissent les doigts, ainsi que des grains de poussière qui se présentent sous la forme de corpuscules irréguliers. Les linges qui servent à essuyer les plaques peuvent laisser à leur surface des filaments que l'on reconnaît à leur forme allongée, cylindrique, avec des nœuds, ou cloisons, de distance en distance.

Pour éviter les erreurs que pourraient occasionner tous ces corps étrangers, il faut en faire une étude préalable qui permettra de les reconnaître sans peine quand

ils apparaîtront accidentellement dans le cours d'une observation.

**125. De la mesure des dimensions réelles des objets et de l'emploi de la chambre claire.** — Il est souvent utile de déterminer les dimensions vraies d'un objet que l'on examine. On peut ainsi reconnaître l'origine et la provenance de certains globules sanguins, des grains des diverses fécules, etc. On y parvient en les appliquant sur une lame de verre qui porte une division extrêmement tenue en cinquantièmes ou en centièmes de millimètre. Mais il est rare que le corps soit assez peu épais pour qu'il puisse se trouver exactement au foyer en même temps que la graduation. Aussi vaut-il mieux avoir recours à l'emploi de la chambre claire. Celle de M. Doyère s'applique très-bien aux microscopes verticaux.

A côté du pied du microscope, et à une distance du plan horizontal passant par l'ouverture oculaire égale à la distance de la vue distincte, on place, sur la table, une règle blanche portant une graduation en parties d'égale longueur, en millimètres par exemple. A l'extrémité supérieure du microscope, on fixe par un collier à vis, un système de deux prismes à base de rectangle isocèle, dont les faces hypoténuses sont parallèles et inclinées toutes deux à  $45^\circ$  sur la verticale. L'un d'eux, placé latéralement au-dessus de la règle, reçoit les rayons qui en proviennent, et les réfléchit horizontalement sur la face hypoténuse du second prisme, qui à son tour les renvoie verticalement. Ce dernier prisme est fixé au-dessus de l'ouverture oculaire de manière à ne pas in-

tercepter complètement les rayons qui viennent de l'objet à travers le microscope. L'œil voit ainsi à la fois, et à la même distance, l'image de l'objet et celle de la règle qui se projettent l'une sur l'autre. Il peut donc évaluer le nombre  $n$  de divisions que recouvre l'image amplifiée de l'objet. Si l'on substitue alors, à cet objet, une lame de verre portant 1 millimètre divisé en centièmes, la même superposition se reproduit, et la valeur d'une division de la règle en fractions de millimètre amplifié se trouve par là connue. Supposons que  $n$  divisions de la règle recouvrent exactement  $n'$  divisions du micromètre, la dimension mesurée de l'objet sera de  $n'$  centièmes de millimètre. On voit en même temps que le grossissement du microscope est  $100 \frac{n}{n'}$ .

Le même procédé permet de dessiner l'image exacte de l'objet amplifié. Il suffit de substituer à la règle une feuille de papier sur laquelle paraîtra se projeter l'image, et de suivre avec un crayon les contours de celle-ci. L'usage de cette chambre claire exige une certaine habitude, qu'il est d'ailleurs facile d'acquérir.

## DEUXIÈME PARTIE

### RÉACTIFS

126. Les réactifs que nous allons décrire n'ont pas tous une égale importance. Les uns sont indispensables, et doivent constamment se trouver à la portée de l'opérateur ; on les réunit ordinairement dans une boîte à compartiments. Les autres sont d'un usage moins fréquent, et ne servent que dans certains cas particuliers.

Voici quelles sont les substances qui doivent nécessairement composer la *boîte à réactifs* :

Acide chlorhydrique.	Phosphate de soude.
Acide nitrique.	Acétate de soude.
Acide sulfurique.	Hyposulfite de soude.
Acide acétique.	Iodure de potassium.
Acide tartrique.	Ferrocyanure de potassium.
Ammoniaque.	Chlorure de baryum.
Potasse caustique.	Nitrate de baryte.
Baryte caustique.	Acétate de baryte.
Carbonate d'ammoniaque.	Sulfate de magnésie.
Sulfhydrate d'ammoniaque.	Perchlorure de fer.
Chlorhydrate d'ammoniaque.	Acétate de plomb.
Oxalate d'ammoniaque.	Nitrate acide de bismuth.
Phosphate d'ammoniaque.	Nitrate d'argent.
Carbonate de soude.	Bichlorure de platine.

Outre les réactifs précédents, il faut toujours avoir à sa disposition : de l'eau distillée, de l'alcool, de l'éther, du papier de tournesol, ainsi qu'une dissolution d'hydro-

gène sulfuré, ou un petit appareil pour produire ce gaz à volonté.

Nous allons passer en revue tous les réactifs qui peuvent être de quelque utilité dans un laboratoire d'analyse, tant pour les essais qualitatifs que pour les déterminations quantitatives. Ils seront décrits dans l'ordre suivant :

**1° Dissolvants neutres.** — Eau, alcool, éther, sulfure de carbone.

**2° Acides.** — *a. Hydracides* : Acides sulfhydrique, chlorhydrique, fluorhydrique, fluosilicique ; *b. Oxacides* : Acides sulfurique, hypochloreux et hypochlorique, nitrique, phosphoreux, carbonique, oxalique, acétique, tartrique, borique, silicique.

**3° Oxydes.** — *a. Oxydes hydratés* : Ammoniaque, potasse, soude, chaux, baryte, hydrate de bismuth ; *b. Oxydes anhydres* : Oxydes de plomb, de cuivre, de mercure.

**4° Sels.** Sulfures, chlorures, iodures, fluorures, cyanures, ferro et ferricyanures, sulfocyanures ; sulfates, hyposulfites, nitrites, nitrates, phosphates, antimoniates, carbonates, oxalates, acétates, succinates, silicates, chromates, molybdates.

**5° Substances diverses.** — Chlore, brome, iode, lames métalliques, indigo, infusion de noix de galles, empois d'amidon, papiers réactifs.

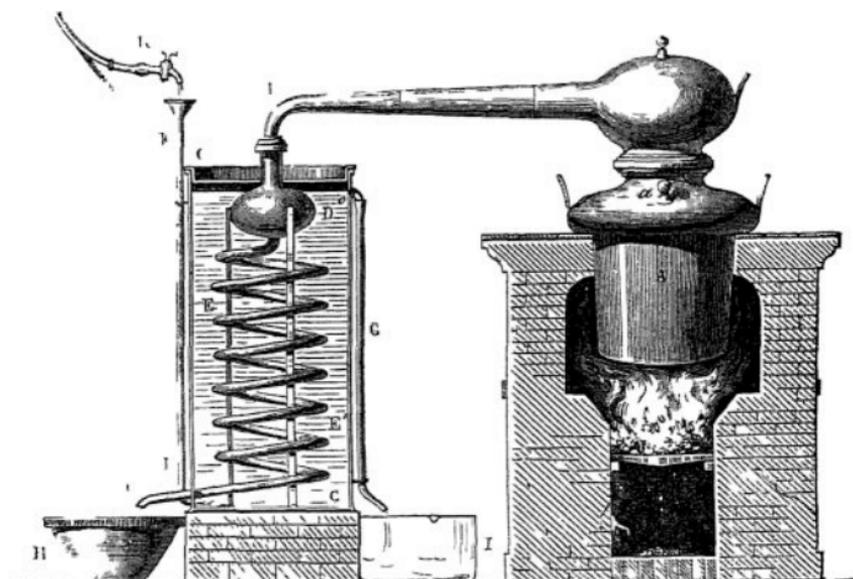
## EAU DISTILLÉE.

### 110.

127. L'eau, par sa faculté dissolvante et son indifférence chimique, est le milieu qu'on choisit de préférence à tout

autre pour mettre les corps en présence et les faire réagir par voie humide ; mais, l'eau naturelle n'étant jamais pure, il est indispensable de la débarrasser, par la distillation, des corps étrangers qu'elle renferme. Comme l'eau distillée sert dans toutes les opérations d'analyse, elle ne doit jamais manquer dans un laboratoire.

La distillation de l'eau s'effectue presque toujours dans un alambic de cuivre étamé. Cet appareil se compose : de la *cucurbite* A (fig. 88), espèce de chaudière dans laquelle



E. W.

Fig. 88

on met l'eau à distiller ; du *chapeau* B, qui s'adapte exactement à la cucurbite ; du *réfrigérant* D qui se relie au col latéral B' du chapeau. Le réfrigérant consiste en un long tuyau d'étain courbé en hélice, EE', qu'on nomme *serpentin* ; il est renfermé dans un vase de cuivre

cylindrique, CC', rempli d'eau froide. L'eau distillée, provenant de la condensation des vapeurs émises par la chaudière, s'écoule dans le *réceptif* H placé au-dessous de l'ouverture *o*. Pour condenser entièrement la vapeur, il est nécessaire de renouveler constamment l'eau qui entoure le serpentín; dans ce but, un courant d'eau froide, fourni par le robinet R, arrive par le tube FF' au fond du réfrigérant, tandis que l'eau chaude s'échappe par le haut au moyen d'un trop-plein G et s'écoule dans le vase I. Cette eau chaude peut être utilisée pour alimenter la cucurbite.

A défaut d'un alambic, on peut aussi se servir de l'appareil distillatoire représenté dans la figure 68, et dont la description a été donnée plus haut (p. 28); cet appareil fournit aisément la petite quantité d'eau qu'exigent les essais qualitatifs. Cependant, le verre de mauvaise qualité, pouvant être attaqué par l'eau bouillante, cède quelquefois des traces de soude à l'eau distillée et la rend légèrement alcaline.

Afin de ne recueillir que de l'eau pure, on a soin de rejeter les premières portions, et d'arrêter la distillation lorsque les  $\frac{4}{5}$  environ de l'eau ont passé dans le réceptif. Si l'on prolongeait davantage l'opération, l'eau pourrait contenir une petite quantité des sels qui commencent alors à se déposer et peuvent être entraînés mécaniquement ou même éprouver une décomposition partielle. C'est ce qui arrive particulièrement quand l'eau soumise à la distillation contient du chlorure de magnésium, car ce sel se transforme facilement en magnésie et en acide chlorhydrique. Aussi, convient-il, dans ce cas, d'introduire dans la cucurbite une certaine quantité de

chaux; il se produit, par là, de la magnésie et du chlorure de calcium qui n'est pas décomposé par l'eau bouillante.

Avant de se servir de l'eau distillée, il faut s'assurer : qu'elle s'évapore sans résidu sur la lame de platine, qu'elle ne colore pas le papier de tournesol, et qu'elle ne trouble ni le nitrate d'argent, ni l'oxalate d'ammoniaque, ni les sels de baryte.

## ALCOOL.



128. On l'emploie, dans l'analyse minérale, pour découvrir l'acide borique, pour désoxyder l'acide chromique et le ramener à l'état d'oxyde de chrome, pour opérer la séparation du chlorure de calcium et du chlorure de strontium, pour faciliter la précipitation du chloroplatinate de potasse dans la recherche de la potasse, etc. Il est d'un emploi encore plus fréquent dans l'extraction et l'analyse d'un grand nombre de matières organiques.

On peut, dans la plupart des cas, se servir de l'alcool du commerce (dit *trois-six*), marquant 83 centièmes à l'alcoomètre de Gay-Lussac, pourvu qu'il se volatilise sans résidu et ne renferme pas de matières minérales.

Dans quelques recherches, on a besoin d'un alcool plus fort, et même d'un alcool absolu. On se procure ce dernier en traitant l'alcool du commerce par de la chaux vive. (On peut remplacer la chaux par le carbonate de potasse préalablement rougi, ou bien par l'acétate de potasse fondu.) Il faut opérer sur d'assez fortes quantités d'alcool pour le priver d'eau complètement. On emplie

une cornue aux deux tiers de petits fragments de chaux vive, et l'on y verse ensuite l'alcool, déjà convenablement rectifié, de manière à couvrir à peine la chaux : celle-ci s'éteint promptement, et la chaleur qu'elle développe alors est presque assez forte pour faire bouillir l'alcool ; on laisse celui-ci en digestion avec la chaux pendant deux ou trois heures, et l'on distille ensuite au bain-marie, en ayant soin de refroidir. Le produit n'est pas entièrement privé d'eau après une première opération, et exige alors une nouvelle rectification sur la chaux. Quelquefois même il faut encore avoir recours à l'hydrate de potasse fondu : on en dissout quelques fragments dans le produit, et l'on distille à feu nu ou dans un bain de chlorure de calcium, jusqu'à ce que les trois quarts du liquide aient passé. On ne perd pas mal de substance par l'emploi de la potasse caustique, et le résidu est toujours coloré en brun, par suite d'une altération que la potasse fait subir à l'alcool.

On s'assure, à l'aide de l'aréomètre, si l'alcool ne renferme plus d'eau. Un autre moyen de reconnaître s'il est absolu, consiste à le mettre en contact avec du sulfate de cuivre, complètement privé d'eau de cristallisation par la dessiccation à 200 degrés. Ce sel reste entièrement blanc si on l'abandonne avec de l'alcool absolu dans un flacon bouché ; il devient bleu si l'alcool renferme encore de l'eau.

#### ÉTHER.



129. Il est très-peu employé dans l'analyse minérale, et ne sert guère qu'à isoler le brome ; on peut, sans incon-

vénié, prendre pour cela l'éther du commerce, encore mêlé d'alcool.

Dans les recherches organiques, l'éther présente bien plus d'importance, et rend de grands services comme dissolvant de certaines matières grasses, résineuses, camphrées, etc. Il importe quelquefois de l'avoir exempt d'alcool et d'eau. Pour se procurer un semblable produit, il faut agiter l'éther du commerce, à plusieurs reprises, avec de l'eau, de manière à dissoudre dans ce liquide la totalité de l'alcool; soutirer avec une pipette, ou avec un siphon, la couche aqueuse au-dessus de laquelle nage l'éther; abandonner celui-ci pendant vingt-quatre heures avec des fragments de chlorure de calcium, et le rectifier ensuite au bain-marie, en ayant soin de ne pas faire bouillir l'eau du bain. L'éther ainsi rectifié est pur lorsqu'il bout d'une manière constante à la température de 36 degrés.

Il faut se rappeler que l'éther est très-inflammable, et que, mêlée à l'air, sa vapeur détone avec violence à l'approche d'un corps enflammé. Comme cette vapeur se répand très-promptement à une grande distance, il est toujours dangereux de transvaser de l'éther dans un lieu où il y a quelque corps en combustion.

#### SULFURE DE CARBONE.

##### CS<sup>2</sup>.

130. Ce corps est un excellent dissolvant du soufre, du phosphore, de l'iode; il est particulièrement employé pour la recherche de petites quantités d'iode.

Le commerce le fournit dans un état de pureté suffisant.

## ACIDE SULFHYDRIQUE.

## HS.

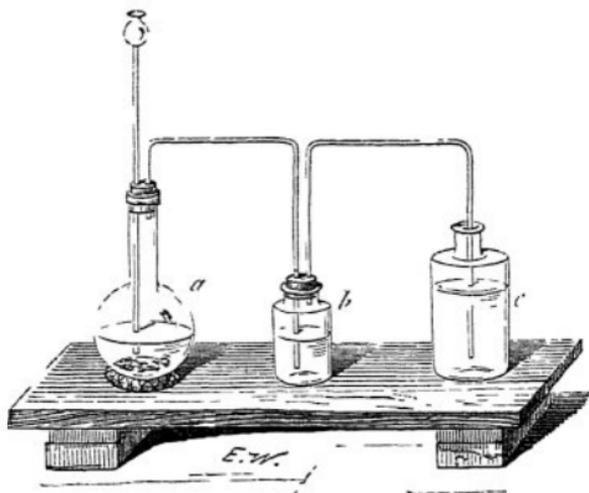
431. L'hydrogène sulfuré est un des réactifs les plus précieux en analyse; il sert à précipiter un grand nombre de solutions métalliques et à reconnaître l'espèce de métal qu'elles renferment à la couleur et aux autres caractères des précipités. Lorsqu'on ajoute du sulfure d'hydrogène à une solution métallique, il s'effectue, entre ce sulfure d'hydrogène et l'oxyde dissous, une double décomposition ayant pour effet la formation de l'eau et d'un sulfure métallique. Le sulfure ainsi produit est tantôt soluble, tantôt insoluble dans la liqueur où il s'est formé; dans ce dernier cas, la couleur du sulfure est souvent caractéristique. On a même fondé sur les différents caractères des sulfures métalliques la méthode d'analyse qualitative généralement usitée dans les laboratoires; elle sera exposée plus loin.

Dans certains cas l'hydrogène sulfuré sert à faire passer des solutions métalliques à un degré inférieur d'oxydation : il réduit les sels ferriques à l'état de sels ferreux, et transforme l'acide chromique en oxyde de chrome.

On emploie de l'hydrogène sulfuré soit en le faisant arriver à l'état de gaz dans la liqueur qu'on examine, soit en l'y versant à l'état de solution aqueuse. Dans les essais d'analyse qualitative, on peut le plus souvent l'employer sous cette dernière forme, en ayant soin de conserver la solution dans de petites fioles à long col, bien bouchées, et renversées dans un vase rempli d'eau.

On prépare l'hydrogène sulfuré au moyen du sulfure

de fer et de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. Le sulfure de fer nécessaire à cette préparation s'obtient en mêlant intimement 1 partie de fleur de soufre avec 2 parties de limaille de fer; ce mélange étant humecté d'eau, de manière à former une pâte épaisse, puis chauffé légèrement, se convertit aussitôt en sulfure de fer. La combinaison est accompagnée d'une élévation de température très-considérable qui peut aller jusqu'à l'incandescence et à la combustion du produit; aussi faut-il, pour éviter le contact de l'air, opérer la combinaison dans le vase même où l'on veut ensuite décomposer le sulfure par l'acide sulfurique : les vapeurs d'eau dégagées par la chaleur préservent alors le produit de ce contact. On emploie, à cet effet, une grande fiole *a* (*fig.* 89) dont le gou-



*Fig.* 89.

lot soit assez large pour recevoir un bouchon à deux trous, on introduit dans cette fiole le mélange de soufre et de limaille de fer; on l'arrose d'assez d'eau pour faire une

pâte épaisse, et l'on chauffe celle-ci légèrement. On cesse de chauffer dès que le sulfure commence à se former, ce qui s'annonce par la coloration noire du mélange. On fixe ensuite dans le bouchon un tube descendant jusqu'au fond de la fiole, et recevant extérieurement un petit entonnoir par lequel on verse l'acide sulfurique dilué, destiné à la décomposition du sulfure. L'autre trou du bouchon reçoit un tube recourbé qui dirige le gaz dans un flacon laveur *b*, contenant une petite quantité d'eau; de là l'hydrogène sulfuré passe dans la liqueur soumise à l'analyse, ou, s'il s'agit de préparer une solution aqueuse de ce gaz, dans une fiole *c* remplie d'eau distillée et préalablement purgée d'air par l'ébullition. On reconnaît que l'eau est saturée de gaz, en tenant le pouce sur la fiole remplie d'eau, et en l'agitant fortement : si l'on sent alors une pression de dedans en dehors, la saturation est complète; si l'on éprouve, au contraire, une pression de dehors en dedans, c'est une preuve que l'eau n'est pas entièrement saturée d'hydrogène sulfuré. On conserve la solution dans des flacons bien bouchés, car le contact de l'air décompose peu à peu l'hydrogène sulfuré, en mettant du soufre en liberté. Le mieux est d'enfermer la solution dans des fioles à médecine qu'on tient renversées, après les avoir bouchées, dans un vase rempli d'eau.

La préparation du sulfure de fer par voie humide, telle que nous l'avons indiquée précédemment, est extrêmement commode, puisqu'elle peut se faire sans aucun embarras, au moment même où l'on a besoin d'employer le gaz sulfhydrique. Toutefois il importe de remarquer que le sulfure ainsi préparé renferme toujours une certaine

quantité de fer métallique qui dégage du gaz hydrogène par l'acide sulfurique. Ce dernier gaz est sans inconvénient dans la plupart des opérations. Pour avoir du gaz sulfhydrique exempt d'hydrogène libre, il faut préparer par voie sèche le sulfure de fer. A cet effet, on porte de la limaille de fer au rouge blanc dans un creuset de Hesse, disposé dans un fourneau à vent, et l'on jette peu à peu sur le fer du soufre en morceaux, jusqu'à tout le métal soit transformé en sulfure. On peut pratiquer au fond du creuset un trou à travers lequel le sulfure vient couler dans le cendrier, où on le reçoit sur une pelle à charbon. On concasse ce sulfure avant de l'employer; l'hydrogène sulfuré qu'il fournit ne contient ordinairement que très-peu de gaz hydrogène.

132. Les appareils ordinaires, au moyen desquels on prépare l'hydrogène sulfuré, ont l'inconvénient de laisser perdre beaucoup de gaz, et d'infecter, par là, l'air du laboratoire. Pour rendre moins désagréable l'emploi d'un réactif dont on ne saurait se passer dans les travaux d'analyse, on a proposé divers systèmes ayant pour but de régler à volonté le courant de gaz, et de permettre d'en arrêter le dégagement aussitôt qu'on cesse d'en faire usage. L'appareil représenté dans la figure 90, p. 142, paraît très-bien remplir ces conditions. Il se compose de trois parties, dont les deux inférieures, B et C, sont soudées entre elles et portées sur un pied; le réservoir supérieur A s'adapte au vase B par l'intermédiaire d'un long col cylindrique qui est exactement rodé à l'émeri dans l'ouverture *a*; ce col descend jusqu'au *b*, à une petite distance du fond du vase C. Le vase B porte latéralement un goulot *c* par lequel on introduit du sulfure de fer

compacte, concassé en petits fragments. On évite que les particules fines de sulfure, produites pendant la réaction,

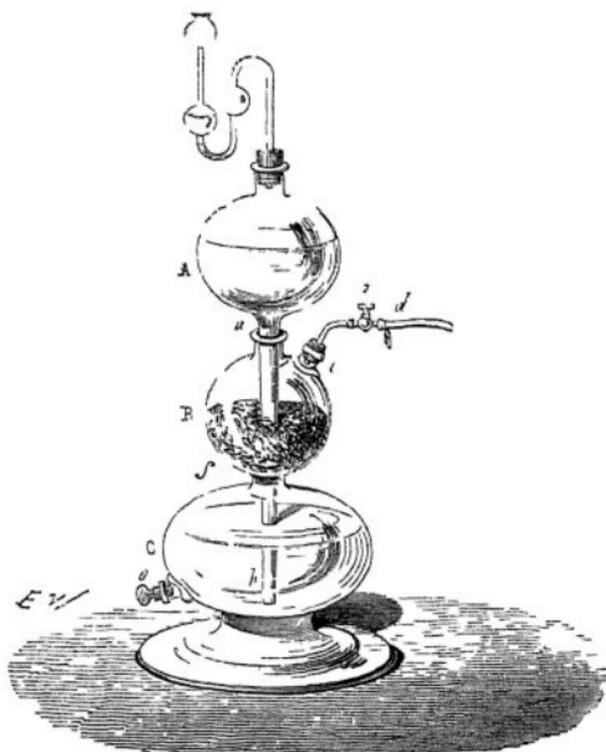


Fig. 90.

ne tombent dans le vase C, en mettant préalablement au fond du vase B un peu d'amiante, ou un disque de cuir percé d'un trou qui laisse passer le col allongé du vase A. A l'aide d'un bon bouchon, on fixe ensuite au goulot *c* le tube à dégagement *d* muni du robinet *r*.

S'agit-il de faire fonctionner cet appareil, on ouvre le robinet *r*, et l'on verse, par l'ouverture supérieure du vase A, de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendu en quantité suffisante, non-seulement pour en

remplir le vase C, mais aussi pour que le sulfure qui se trouve dans le vase B en soit complètement recouvert. La réaction commence aussitôt, et le gaz produit s'échappe par le tube *d*. Pour arrêter le dégagement, il suffit de fermer le robinet; le gaz, n'ayant plus d'issue, comprime alors le liquide et le force à remonter dans le vase A, en sorte qu'on soustrait, par là, le sulfure à l'action de l'acide. L'ouverture du vase A doit être fermée avec un bouchon dans lequel passe un tube de sûreté; ce tube contient une lessive concentrée de potasse destinée à retenir le peu d'hydrogène sulfuré que laisse échapper la liqueur acide. Quand l'acide est épuisé, on le retire de l'appareil par le goulot que porte le vase inférieur C.

133. Certaines analyses exigent que l'hydrogène sulfuré soit exempt de tout mélange de gaz hydrogène; dans ces cas, d'ailleurs fort rares, on prépare ce réactif en décomposant, avec le concours d'une douce chaleur, le sulfure d'antimoine par l'acide chlorhydrique :



Quel que soit le mode de préparation que l'on adopte, il ne faut jamais négliger de placer un flacon laveur à la suite du générateur de l'hydrogène sulfuré; sans cette précaution on s'exposerait à introduire dans le liquide soumis à l'analyse, soit de l'acide chlorhydrique, soit des matières fixes mécaniquement entraînées. Il est également indispensable de laver le gaz qui sert à préparer le sulfhydrate d'ammoniaque, ou la solution d'hydrogène sulfuré employée comme réactif.

## ACIDE CHLORHYDRIQUE.

## HCL.

134. C'est l'acide le plus fréquemment employé dans les opérations d'analyse. Il sert principalement à dissoudre les substances qui ne sont pas attaquées par l'eau, à aciduler les liqueurs neutres ou alcalines, et à découvrir l'argent.

L'acide chlorhydrique est un des dissolvants les plus importants. Il dissout ceux d'entre les métaux qui décomposent l'eau en présence d'un acide, tels que le zinc, le fer, l'étain, etc. Il dissout également les sulfures de ces métaux, avec dégagement d'hydrogène sulfuré. La plupart des oxydes sont dissous par l'acide chlorhydrique, et transformés en chlorures ; les oxydes basiques y sont en général plus solubles que les oxydes acides : il faut en excepter toutefois l'oxyde d'argent, le protoxyde de mercure et l'oxyde de plomb, ces oxydes donnant des chlorures insolubles ou peu solubles dans l'eau. Récemment précipités, les oxydes sont plus solubles dans l'acide chlorhydrique qu'après avoir été calcinés ; il en est même, comme le bioxyde d'étain et l'oxyde de chrome, qui, après la calcination, sont tout à fait insolubles dans l'acide chlorhydrique. Les peroxydes, par exemple ceux de manganèse ou de plomb, se dissolvent dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore. Quant aux sels, il en est beaucoup qui, insolubles dans l'eau, se dissolvent dans l'acide chlorhydrique : les phosphates et beaucoup de sous-sels sont particulièrement dans ce cas ; les sulfates à base de baryte, de strontiane ou de chaux sont insolubles ou peu solubles dans l'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique destiné aux analyses doit être étendu d'eau, de manière à présenter une densité de 1,11 à 1,12 ; très-souvent on emploie même un acide encore plus dilué, et il est rare qu'on ait besoin d'un acide fumant. Dans tous les cas l'acide doit être chimiquement pur.

L'acide chlorhydrique du commerce est ordinairement souillé d'acide sulfurique. On découvre cette impureté en ajoutant une solution de chlorure de baryum à l'acide chlorhydrique préalablement étendu d'eau : il se produit alors un précipité de sulfate de baryte : si l'acide chlorhydrique ne contient que des traces d'acide sulfurique, le précipité de sulfate de baryte n'apparaît qu'à la longue.

La coloration jaune de l'acide chlorhydrique est due soit à un mélange de matières organiques, soit à la présence du chlorure de fer. On trouve ce dernier en saturant l'acide chlorhydrique par de l'ammoniaque ; il se produit alors des flocons bruns de peroxyde de fer. La présence du fer en très-petite quantité se découvre encore plus facilement au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque, qui précipite des flocons noirs de sulfure de fer. Si la coloration jaune de l'acide chlorhydrique provient d'une matière organique, il laisse un résidu charbonneux par l'évaporation sur un verre de montre.

Il arrive aussi quelquefois que l'acide chlorhydrique renferme du chlore libre. Souvent celui-ci se reconnaît déjà à l'odeur ; mais le moyen le plus sûr de le découvrir consiste à ajouter à l'acide chlorhydrique préalablement étendu d'eau une solution d'iodure de potassium et un peu d'empois d'amidon : celui-ci est alors coloré en

bleu si l'acide chlorhydrique contient du chlore libre.

Lorsque l'acide chlorhydrique est souillé d'acide sulfureux, on peut découvrir celui-ci en y dissolvant du zinc métallique : outre du gaz hydrogène, il se développe alors du gaz sulfhydrique, lequel étant dirigé dans une solution d'acétate de plomb sursaturée de potasse caustique, produit un précipité noir de sulfure de plomb. On peut aussi chauffer l'acide chlorhydrique avec un peu de protochlorure d'étain, et y ajouter quelques gouttes d'une solution de sulfate de cuivre : la présence de l'acide sulfureux est alors accusée par la formation de flocons brun noir de sulfure de cuivre.

S'il y a de l'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique, on peut le mettre en évidence au moyen de l'appareil de Marsh.

Enfin, la présence du sel marin ou d'autres sels solides se découvre aisément en évaporant quelques gouttes de l'acide dans un verre de montre ou sur une lame de platine.

On se sert, pour les besoins de l'analyse, de l'acide chlorhydrique qu'on prépare, dans les laboratoires, au moyen du sel marin et de l'acide sulfurique. A cet effet, on introduit 2 parties de sel marin dans un grand ballon *a* (fig. 91), dont le col porte un bouchon où se trouvent fixés un tube de sûreté et un tube destiné à conduire le gaz, d'abord dans un flacon laveur *b*, et de là dans un autre flacon *c* contenant de l'eau distillée. La couche d'eau du flacon laveur doit être tout au plus de l'épaisseur de 2 ou 3 centimètres ; de même, l'eau distillée destinée à l'absorption du gaz doit n'occuper que les deux tiers environ de l'autre flacon, le liquide augmentant beaucoup de vo-

lume à mesure qu'il se charge de gaz chlorhydrique. Pour éviter une absorption trop brusque, il faut aussi avoir

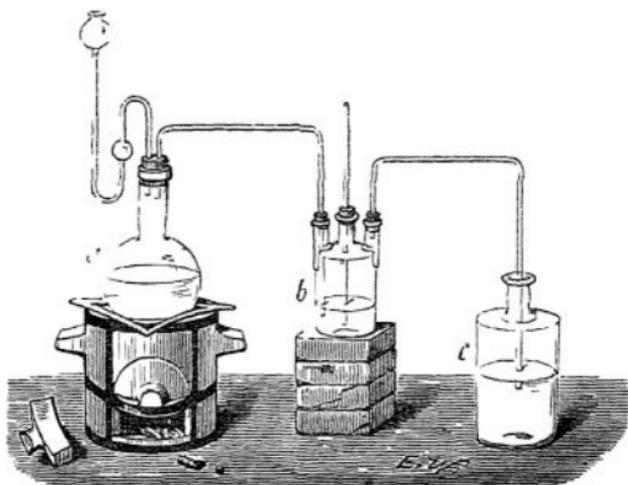


Fig. 91.

soin que l'orifice des tubes qui amènent le gaz dans ces deux flacons ne plonge que de quelques millimètres au-dessous du niveau de l'eau. Le ballon repose dans un bain de sable. Quand tout l'appareil est disposé, on verse peu à peu, dans le ballon, par l'entonnoir du tube de sûreté, 3 parties  $\frac{1}{2}$  d'acide sulfurique (de 1,78 densité), étendu de  $\frac{3}{4}$  à 1 partie d'eau. Il faut ne pas verser trop d'acide à la fois et attendre toujours que le boursoufflement produit par chaque addition se soit calmé. Quand tout l'acide est ajouté, on chauffe le ballon avec précaution, tant qu'il passe du gaz chlorhydrique.

135. On peut aussi préparer de l'acide chlorhydrique pur, en faisant arriver lentement de l'acide sulfurique monohydraté dans de l'acide chlorhydrique ordinaire du commerce ; l'acide sulfurique s'empare de l'eau et dégage le

gaz chlorhydrique que l'on conduit dans une série de flacons de Woulf. On dispose l'appareil comme l'indique la figure 92 : A est un ballon de 2 ou 3 litres, rempli à

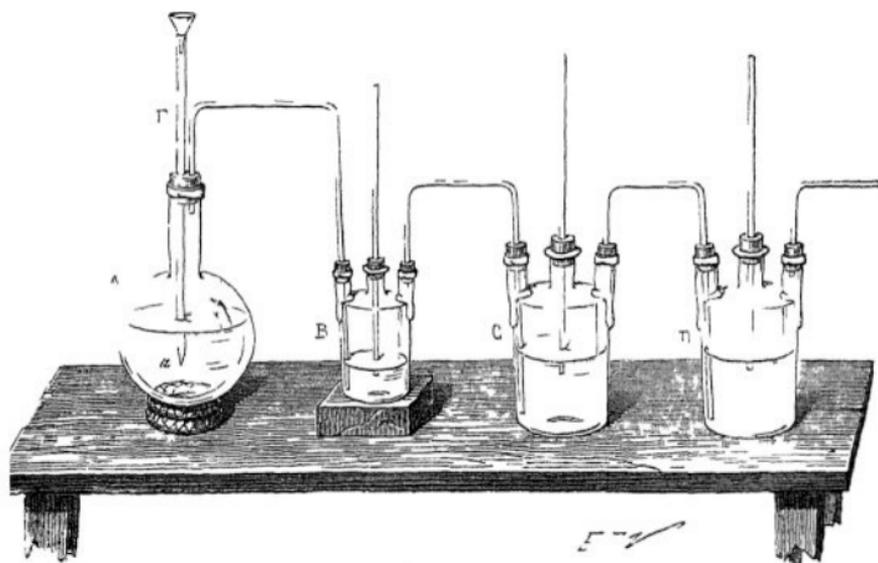


Fig 92

moitié d'acide chlorhydrique du commerce ; ce ballon est fermé par un bouchon percé de deux trous : dans l'un s'engage un tube abducteur, qui amène le gaz dans les flacons tubulés B, C, D contenant de l'eau distillée ; dans l'autre passe un large tube à entonnoir E, dont l'extrémité effilée *a* plonge dans l'acide chlorhydrique. C'est par ce tube qu'on introduit peu à peu l'acide sulfurique ; comme la réaction est fort vive et se détermine rapidement à froid, on ne doit ajouter l'acide sulfurique que très-lentement et avec précaution.

## ACIDE FLUORHYDRIQUE.

## HFL.

136. On a recours à l'acide fluorhydrique pour désagréger les silicates qui contiennent des alcalis. La meilleure manière d'opérer ces attaques consiste à faire arriver l'acide en vapeur sur la substance délayée dans l'eau. Dans ce but, on se sert de l'appareil qui a été décrit précédemment (p. 91), ou de ceux dont il est question dans l'analyse quantitative (p. 439 et suiv.). Cependant une solution concentrée d'acide fluorhydrique pouvant quelquefois être utile, nous en donnons ici la préparation.

On fait réagir 3 parties d'acide sulfurique pur et monohydraté sur 1 partie de fluorure de calcium finement pulvérisé. L'opération se fait dans un appareil de plomb, ou mieux de platine, se composant d'une cornue formée de deux parties, et au col de laquelle s'adapte

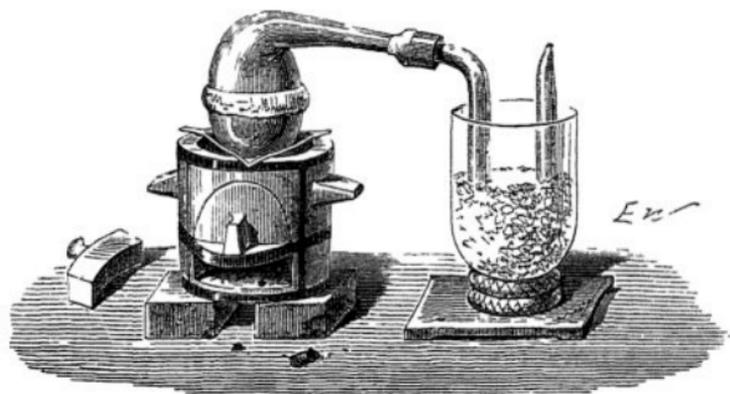


Fig. 93.

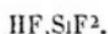
comme récipient un tube de plomb recourbé contenant une petite quantité d'eau (fig. 93). Toutes les parties de

l'appareil étant lutées avec soin, on entoure de glace le récipient, et on chauffe très-modérément.

L'acide fluorhydrique ainsi préparé peut contenir, non-seulement de l'acide sulfurique entraîné, mais aussi du soufre, de l'acide chlorhydrique et de l'acide hydrofluosilicique provenant des impuretés du fluorure de calcium. Lorsque le spath-fluor contient beaucoup de silice, il faut agiter le mélange et le laisser digérer à froid jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus des fumées blanches. On peut alors admettre que la silice a été complètement expulsée sous forme de fluorure de silicium, et chauffer le mélange qui donnera de l'acide fluorhydrique sensiblement pur (M. H. ROSE).

L'acide fluorhydrique liquide se conserve pour l'usage dans des vases d'argent ou de platine.

#### ACIDE FLUOSILICIQUE.



137. On l'emploie principalement pour reconnaître la baryte, dont il précipite les sels, tandis qu'il ne forme aucun précipité dans les sels de strontiane.

Pour le préparer, on chauffe dans un ballon *a* (fig. 94) un mélange de 1 partie de sable quartzeux et de 1 partie de spath fluor en poudre fine avec 6 parties d'acide sulfurique concentré. Il se dégage ainsi du gaz fluorure de silicium, qu'on dirige dans une éprouvette *b* remplie d'eau. Comme le gaz, en se décomposant dans l'eau, produit de la silice gélatineuse qui pourrait obstruer le tube par où il arrive, il est nécessaire de mettre au fond de l'éprouvette une couche de mercure, et de faire plonger

l'extrémité du tube à quelques centimètres au-dessous du niveau du métal. De même, il faut, de temps à autre, dé-

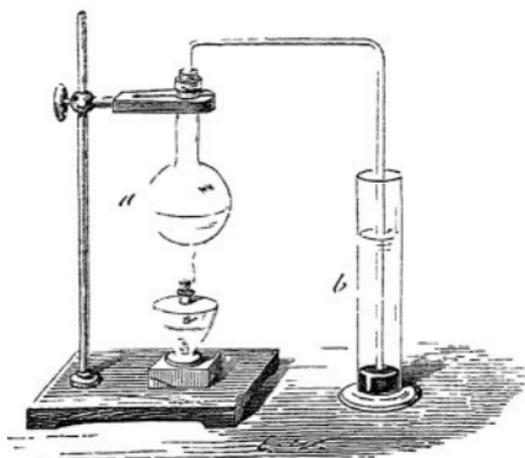
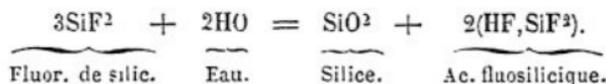


Fig. 94.

tacher avec une baguette les couches de silice qui, en se déposant sur le mercure, pourraient entraver le passage du gaz dans la liqueur aqueuse. Quand l'opération est terminée, on exprime dans un linge la masse gélatineuse en suspension dans l'eau, et l'on filtre la liqueur exprimée à travers du papier. On obtient ainsi une solution d'acide fluosilicique entièrement pur.

La réaction en vertu de laquelle ce corps prend naissance peut s'exprimer de la manière suivante :

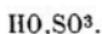


138. Ce procédé ne peut donner qu'un acide faible marquant 4 ou 5° à l'aréomètre de Baumé quand on pousse l'opération jusqu'à ce que l'eau se prenne en masse par la

gelée de silice. Il est facile d'obtenir un acide beaucoup plus fort en laissant tomber de l'eau goutte à goutte sur un mélange grossier de grès et de fluorure de calcium concassés et chauffés au rouge dans une cornue de grès tubulée. Il ne se dépose pas de trace de silice dans cette réaction; les vapeurs qui se dégagent étant condensées fournissent de l'acide fluosilicique liquide assez concentré pour marquer 17° au pèse-sel. Par l'évaporation, il peut être amené à 29 ou 30°; il possède alors sa concentration maximum et contient, par litre, 325 grammes d'acide anhydre.

L'acide fluosilicique à 29° est un acide très-énergique qui chasse, par la chaleur, presque tous les acides, l'acide sulfurique excepté. Il attaque le verre et le transforme en fluosilicate de soude avec assez de rapidité. On doit le conserver dans des bouteilles de grès ou de gutta-percha.

#### ACIDE SULFURIQUE.



139. Cet acide n'est presque jamais employé comme dissolvant, parce qu'il est bien moins volatil que l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique, et qu'il exige une température trop élevée pour pouvoir être chassé des solutions par une simple évaporation. Mais on se sert de l'acide sulfurique, en sa qualité d'acide très-énergique, pour déplacer certains autres acides: par exemple, les acides borique, phosphorique, nitrique, chlorhydrique, acétique, etc. On l'utilise aussi pour mettre en liberté l'iode des iodures, dont il oxyde le métal aux dépens de

son propre oxygène, en passant lui-même à l'état d'acide sulfureux. Étendu d'eau, il trouve un emploi tout spécial dans l'analyse des sels de baryte, de strontiane et de plomb, ainsi que dans la préparation du gaz hydrogène.

L'acide sulfurique du commerce peut, dans la plupart des cas, servir à l'analyse qualitative; mais les opérations d'analyse quantitative nécessitent l'emploi d'un acide distillé. La distillation de l'acide sulfurique exige quelque attention. Une cornue, placée sur un fourneau et chauffée par-dessous, comme dans les opérations ordinaires, serait infailliblement brisée par les soubresauts produits pendant l'ébullition de l'acide; pour éviter cet accident, il faut effectuer la distillation en chauffant la cornue latéralement à une petite distance du niveau de l'acide. Dans ce but, on se sert ordinairement d'une grille de fer à double galerie *g* (fig. 95), au centre de laquelle on place la

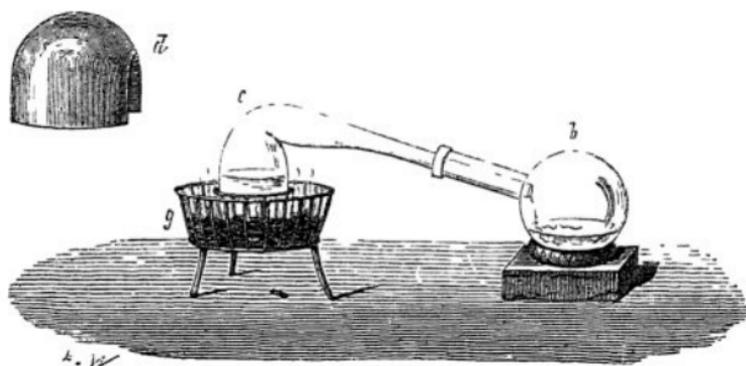


Fig. 95.

cornue *c* contenant l'acide à distiller. Le col de la cornue s'engage dans un ballon *b*, sans bouchon, destiné à condenser les vapeurs d'acide sulfurique; une coiffe de tôle *d*

couvre la cornue pendant la distillation pour la préserver des courants d'air.

A défaut d'une grille spéciale, on dispose l'appareil comme l'indique la figure 96. La cornue repose sur une

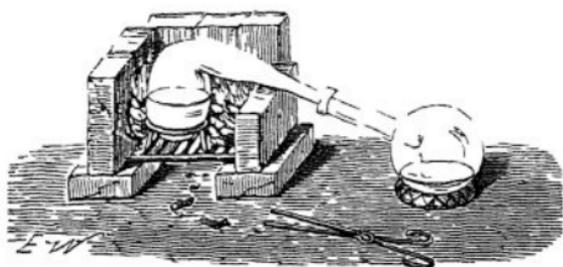


Fig 96.

grille renfermée dans un système de briques; le col de la cornue est engagé dans le récipient assez avant pour que l'acide en distillant ne coule pas le long des parois; on entoure la panse de la cornue de charbons rouges, en ayant soin de n'en pas mettre en dessous. Il convient aussi d'employer une cornue lutée, et de la faire porter sur la grille à l'aide d'un couvercle de creuset renversé; au moyen d'une couche d'amiante on peut isoler le col de la cornue des parois du récipient. Celui-ci ne doit pas être refroidi, car l'acide sulfurique, bouillant à une température très-élevée, échauffe le verre au point qu'un refroidissement brusque le ferait éclater. Au reste, les vapeurs se condensent facilement d'elles-mêmes d'une manière complète.

L'acide distillé ne doit laisser aucun résidu par l'évaporation dans une capsule de platine.

140. L'acide du commerce renferme de très-petites quantités de sulfate de plomb; on découvre celui-ci en

étendant d'eau l'acide, et en y ajoutant de l'hydrogène sulfuré, après l'avoir saturé d'ammoniaque : il se produit ainsi un précipité noir de sulfure de plomb. Lorsque l'acide sulfurique contient de l'acide nitrique ou nitreux, on reconnaît cette impureté en versant l'acide concentré sur une petite quantité de sulfate de protoxyde de fer cristallisé, réduit en poudre fine, et en agitant le tout avec une baguette de verre ; le mélange prend alors une teinte rose ou violette plus ou moins intense.

Pour débarrasser l'acide sulfurique des composés oxygénés de l'azote, il suffit, en général, de le porter à l'ébullition ; il vaut mieux cependant le chauffer à 118° et y ajouter peu à peu de l'acide oxalique sec jusqu'à ce qu'il ne se colore plus avec le protosulfate de fer.

(M. J. LÆWE).

La présence de l'arsenic se découvre, dans l'acide sulfurique, soit, en ajoutant à l'acide étendu d'eau, l'hydrogène sulfuré, qui précipite alors du sulfure d'arsenic jaune, soit, en versant cet acide sur du zinc pur, dans l'appareil de Marsh, et en examinant le gaz hydrogène qui se dégage alors. L'acide sulfurique contenant de l'arsenic se purifie de la manière suivante. On l'étend de 6 fois son poids d'eau, on sature la liqueur d'hydrogène sulfuré, et on l'abandonne à elle-même dans un lieu chaud, après avoir bouché le flacon qui la renferme ; quand le précipité arsenical s'est déposé et que la liqueur s'est suffisamment éclaircie, on filtre et l'on fait bouillir la liqueur filtrée jusqu'à ce qu'elle ait perdu toute odeur. L'acide arsénieux contenu dans l'acide sulfurique peut aussi être facilement éliminé sous la forme de protochlorure d'arsenic ( $\text{AsCl}^3$ ) ; il suffit pour cela de chauffer l'acide concentré et d'y

ajouter du chlorure de sodium par petites quantités à la fois en ayant soin d'agiter sans cesse avec une baguette de verre.

(M. J. LÖEWE).

#### ACIDE SULFUREUX.



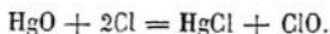
141. La facilité avec laquelle cet acide s'oxyde pour passer à l'état d'acide sulfurique, en fait un précieux agent de réduction. Il réduit notamment les sels de mercure, l'acide chromique, l'acide arsénique, les sels de sesquioxyde de fer, etc.

On le prépare en chauffant dans un ballon quelques fragments de charbon avec 6 à 8 fois leur poids d'acide sulfurique concentré; on reçoit le gaz dans un flacon rempli d'eau froide purgée d'air par une récente ébullition. On conserve la solution d'acide sulfureux dans de petites fioles bien bouchées, que l'on a soin de renverser dans un vase contenant de l'eau.

#### ACIDES HYPOCHLOREUX ET HYPOCHLORIQUE.

142. Ces acides sont employés pour dissoudre les sulfures métalliques et pour doser la pyrite des argiles et des calcaires à chaux hydraulique. La pyrite est transformée en sulfate de fer au contact de l'acide hypochloreux (ou hypochlorique), qui n'attaque pas le sesquioxyde et le carbonate de fer; les argiles soumises à ce traitement deviennent tout à fait blanches (M. H. DEVILLE).

143. L'acide *hypochloreux*, ClO, s'obtient par l'action du chlore sur le bioxyde de mercure (M. BALARD).



Pour le préparer on fait passer un courant de chlore, lavé et desséché, dans un tube rempli d'oxyde de mercure et entouré de glace; le gaz hypochloreux est reçu dans l'eau, qui le dissout en quantité considérable. Il est nécessaire de maintenir le tube qui contient l'oxyde de mercure à une basse température, car la réaction développe quelquefois assez de chaleur pour décomposer l'acide hypochloreux. L'oxyde obtenu en précipitant par la potasse une solution de nitrate de bioxyde de mercure, est celui qui convient le mieux pour cette préparation; avant de s'en servir on doit le calciner à une température voisine de celle qui commence à le décomposer.

(M. PELOUZE).

144. L'acide *hypochlorique*,  $\text{ClO}^4$ , n'est pas un acide distinct, mais une combinaison d'acide chlorique  $\text{ClO}^3, \text{ClO}^5 = 2\text{ClO}^4$ ; car en s'unissant aux bases il donne toujours un mélange de chlorite et de chlorate. (M. MILLON).

Le meilleur procédé pour préparer facilement cet acide consiste à chauffer au bain-marie, à une température qui ne dépasse pas  $50^\circ$ , un mélange intime de parties égales de chlorate de potasse et d'acide oxalique cristallisé. Il se produit, par là, un dégagement régulier d'acide hypochlorique accompagné d'acide carbonique; ces gaz recueillis dans l'eau fournissent une dissolution d'acide hypochlorique (MM. CALVERT et DAVIES).

#### ACIDE NITRIQUE.

$\text{HO}, \text{NO}^5$ .

145. Il sert principalement à dissoudre les métaux et les alliages, ainsi que plusieurs sulfures métalliques : il

cède à ces matières une partie de son oxygène en passant lui-même à l'état de bioxyde d'azote ou d'acide hyponitrique; aussi leur dissolution est-elle toujours accompagnée d'un dégagement de vapeurs rutilantes. L'or et le platine sont du petit nombre des métaux qui ne sont pas attaqués par l'acide nitrique.

Dans certains cas, on emploie aussi l'acide nitrique pour peroxyder des solutions métalliques, par exemple, pour transformer les sels ferreux en sels ferriques.

Il est rare qu'on emploie l'acide nitrique comme simple dissolvant des oxydes ou des sels; sous ce rapport, on lui préfère généralement l'acide chlorhydrique, à moins que des raisons particulières ne nécessitent l'exclusion de ce dernier agent. C'est que non-seulement l'acide chlorhydrique est, dans la plupart des cas, un meilleur dissolvant, mais encore il a l'avantage de pouvoir être expulsé plus aisément par la chaleur, quand on l'a employé en excès et qu'on évapore à siccité la solution qui le renferme. L'acide nitrique a aussi cet inconvénient, qu'en présence des matières organiques il peut occasionner des déflagrations fâcheuses, lorsque, après l'avoir saturé par l'ammoniaque, on évapore la liqueur à siccité pour l'expulsion du nitrate d'ammoniaque.

L'acide nitrique servant aux opérations d'analyse doit être distillé et étendu d'eau, de manière à présenter une densité égale à 1,2. Dans certains cas seulement, lorsqu'il s'agit d'oxyder un sulfure métallique, on a besoin d'un acide fumant chargé d'acide nitreux.

L'acide nitrique ordinaire du commerce contient souvent de petites quantités d'acide chlorhydrique; on découvre cette impureté au moyen du nitrate d'argent, qui

y occasionne alors un précipité de chlorure d'argent. Pour purifier un semblable acide, on y verse une solution de nitrate d'argent : tant qu'il se forme un précipité, on laisse déposer celui-ci et l'on décante l'acide dans une cornue, où on le distille presque à siccité ; ensuite on étend d'eau l'acide distillé jusqu'à ce qu'il ait la densité voulue. La figure 97 ci-jointe représente une distillation

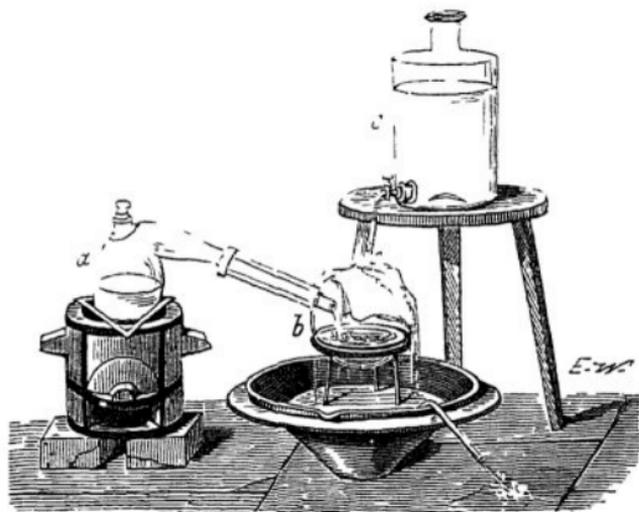


Fig. 97.

d'acide nitrique : *a*, cornue ; *b*, récipient ; *c*, vase contenant de l'eau qui s'écoule sur le récipient pour le refroidir.

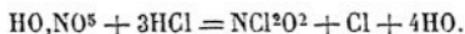
La pureté de l'acide nitrique est aisée à vérifier. La présence de l'acide sulfurique est accusée par le précipité de sulfate de baryte que le chlorure de baryum ou le nitrate de baryte produit dans l'acide nitrique étendu d'eau. S'il contient des parties métalliques, on découvre celles-ci par l'hydrogène sulfuré. Les parties alcalines ou

terreuses se trouvent par l'évaporation de quelques gouttes de l'acide dans un verre de montre.

L'acide nitrique qu'on prépare avec le salpêtre du Chili renferme quelquefois de l'iode, provenant de l'ioduré de potassium dont ce salpêtre peut être mélangé. Si l'acide nitrique est exempt d'acide nitreux, l'iode y est alors contenu à l'état d'acide iodique; on le découvre, dans ce cas, en ajoutant de l'empois d'amidon à l'acide nitrique étendu d'eau, puis une solution aqueuse d'acide sulfureux, dont il faut éviter avec soin le moindre excès. L'acide iodique passe ainsi à l'état d'iode libre qui bleuit l'empois d'amidon. Si l'acide nitrique est chargé d'acide nitreux, ce qu'on reconnaît à la coloration jaune de la liqueur, cette réduction de l'acide iodique s'y fait déjà par l'acide nitreux; alors l'acide nitrique ne se décolore pas entièrement lorsqu'on l'étend d'eau, et l'empois d'amidon y prend immédiatement une teinte bleue, sans le concours de l'acide sulfureux.

#### EAU RÉGALE.

146. On la prépare en mélangeant 1 partie d'acide nitrique avec 2 ou 3 parties d'acide chlorhydrique; par la réaction de ces deux acides, il se produit de l'acide chlorhyponitrique, du chlore libre et de l'eau (1) :



Cette liqueur est un agent de chloruration des plus

(1) C'est l'interprétation de Gay-Lussac; cependant, les expériences de ce célèbre chimiste ne nous paraissent pas concluantes, et nous croyons plutôt que l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique produisent

énergiques. Elle sert à dissoudre l'or et le platine, qui résistent à l'action de l'acide nitrique; elle dissout également le sulfure de mercure, ainsi que le bioxyde d'étain et l'oxyde d'antimoine, toutes substances insolubles dans l'acide nitrique. L'eau régale fait toujours passer à l'état de chlorures les substances qu'elle dissout.

## ACIDES PHOSPHOREUX ET PHOSPHATIQUE.

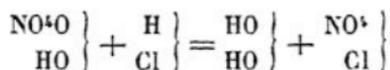
147. Ces acides sont fréquemment employés comme agents de réduction.

L'*acide phosphoreux*,  $PO^3$ , s'obtient en décomposant par l'eau le protochlorure de phosphore; il se produit en même temps de l'acide chlorhydrique :



L'*acide phosphatique* est un mélange d'acide phosphorique et d'acide phosphoreux qui se produit par la combustion lente du phosphore dans l'air humide. On le substitue avantageusement à l'acide phosphoreux, surtout quand la présence de l'acide chlorhydrique doit être évitée. Pour préparer facilement cet acide, on dispose dans un entonnoir C (*fig.* 98), des tubes effilés contenant chacun un bâton de phosphore, et on les abandonne sous une cloche A, ouverte à sa partie supérieure et reposant dans une assiette qui contient de l'eau. Le phosphore dis-

d'abord, par double décomposition, de l'eau et du *chlorure de nitryle*,  $NO^4Cl$ , lequel constitue le véritable agent chlorurant de l'eau régale :



paraît peu à peu et se transforme en un liquide sirupeux qui se rend dans le flacon D. Les tubes de verre sont des-

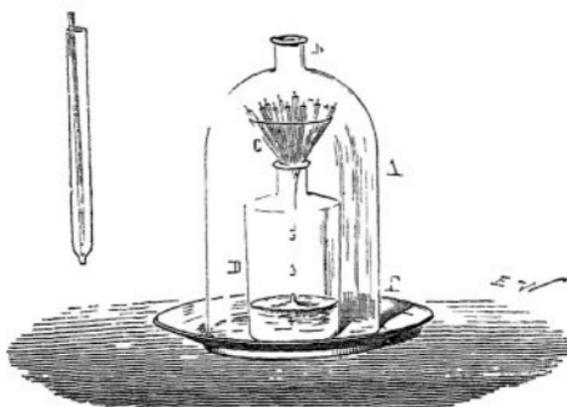


Fig. 98.

tinés à empêcher le contact des bâtons de phosphore et à prévenir l'inflammation de ce corps.

#### ACIDE CARBONIQUE.

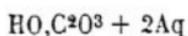


148. L'eau saturée de gaz carbonique peut être employée pour transformer en bicarbonates solubles plusieurs carbonates insolubles. Cette action permet d'enlever aux précipités d'alumine et de sesquioxyde de fer la chaux qu'ils entraînent souvent lorsqu'on les précipite par l'ammoniaque.

L'acide carbonique est aussi employé à l'état gazeux pour soustraire les corps très-oxydables à l'action de l'air.

Cet acide se prépare toujours en décomposant le marbre blanc par l'acide chlorhydrique.

## ACIDE OXALIQUE.



149. L'acide oxalique sert à réduire et à précipiter l'or à l'état métallique ; on l'emploie aussi pour précipiter la chaux dans une liqueur ammoniacale.

Pour l'avoir pur, il faut faire recristalliser plusieurs fois l'acide oxalique du commerce, jusqu'à ce que, chauffé sur une lame de platine, il ne laisse plus trace de résidu fixe.

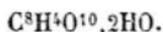
## ACIDE ACÉTIQUE.



150. On l'emploie quelquefois pour aciduler les liqueurs, lorsqu'il faut éviter l'emploi des acides minéraux. L'acide moyennement concentré du commerce convient fort bien pour cet usage. Il faut s'assurer, avant de s'en servir, qu'il ne laisse pas de résidu par l'évaporation, et qu'il ne renferme ni acide chlorhydrique, ni acide sulfurique. L'acide chlorhydrique se découvre au moyen du nitrate d'argent ; l'acide sulfurique, à l'aide d'un sel de baryte.

Quelquefois il renferme de l'acide sulfureux ; dans ce cas, il précipite le chlorure de baryum après avoir été bouilli avec de l'acide nitrique. Pour purifier un acide acétique chargé d'acide sulfureux, on n'a qu'à le laisser en digestion sur du peroxyde de plomb puce : celui-ci s'empare alors de tout l'acide sulfureux, en le transformant en sulfate ; on décante ensuite le liquide et on le purifie par la distillation.

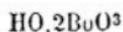
## ACIDE TARTRIQUE.



151. Cet acide formant avec certaines bases (oxydes de fer, de manganèse, de chrome, de cobalt, etc.) des sels doubles solubles dans l'eau et indécomposables par les alcalis, on le verse quelquefois dans la solution de ces bases pour en empêcher la précipitation. Il sert aussi à distinguer la potasse de la soude, le bitartrate de potasse étant beaucoup moins soluble dans l'eau que le bitartrate à base de soude.

Pour l'usage, on fait une solution, saturée à froid, de l'acide tartrique du commerce.

## ACIDE BORIQUE VITREUX.



152. Ce réactif est employé pour quelques essais au chalumeau. On se le procure dans le commerce ; il suffit de le réduire en poudre et de le conserver dans un flacon bien bouché.

## ACIDE SILICIQUE.



153. Le quartz réduit en poudre fine, ou la silice provenant des analyses, sert pour séparer l'acide phosphorique d'avec l'alumine. On en fait aussi usage pour certains essais au chalumeau.

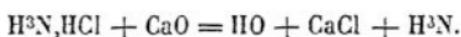
## AMMONIAQUE.

 $H^3N$ .

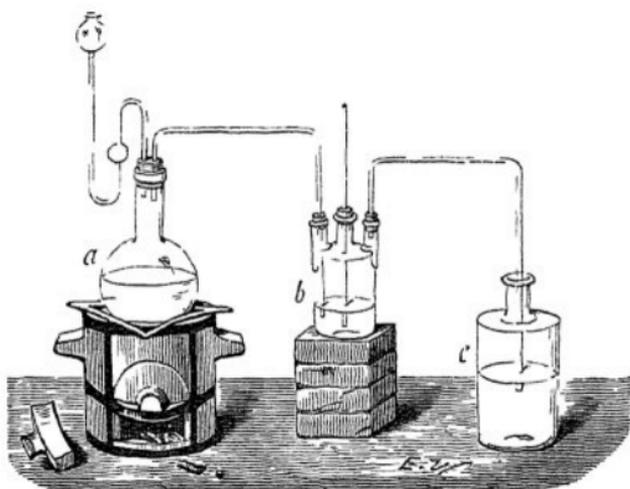
154. L'ammoniaque est un des réactifs les plus indispensables. Elle sert particulièrement à saturer les liqueurs acides, et à précipiter un grand nombre d'oxydes métalliques. Elle présente également de l'utilité comme agent de séparation, car elle dissout plusieurs oxydes, notamment ceux de magnésium, de zinc, de cadmium, d'argent, de cuivre, de nickel, de cobalt, tandis qu'elle laisse les autres oxydes à l'état insoluble. Plusieurs oxydes sont précipités par l'ammoniaque, lorsque leur solution est neutre, tandis qu'ils n'en sont pas précipités, même par un excès d'ammoniaque, si leur solution renferme un excès d'acide : c'est qu'il se forme dans ce dernier cas des sels doubles à base d'ammoniaque et d'oxyde métallique, sels doubles qui sont solubles dans l'eau.

Pour les besoins de l'analyse on emploie l'ammoniaque en solution aqueuse, d'une densité de 0,93 et contenant environ 24 pour 100 d'ammoniaque. L'ammoniaque du commerce peut contenir les acides carbonique, chlorhydrique, sulfurique, phosphorique et arsénique, ainsi que des substances organiques et de petites quantités de matières fixes. Il convient donc de préparer ce réactif au laboratoire, afin de l'avoir parfaitement pur..

On prépare l'ammoniaque en décomposant le sel ammoniac (chlorhydrate d'ammoniaque) par de la chaux caustique :



A cet effet, on éteint 4 parties de chaux vive en l'arrosant de 1 partie  $\frac{1}{3}$  d'eau ; on mélange l'hydrate ainsi produit dans un ballon de verre *a* (*fig. 99*), avec 5 parties



*Fig. 99*

de sel ammoniac en poudre, et l'on y ajoute assez d'eau pour diviser le mélange, par l'agitation, en gros grumeaux. On chauffe le ballon au bain de sable, après y avoir fixé un flacon laveur *b*, et un autre flacon *c* contenant de l'eau distillée. Le flacon laveur ne doit contenir que très-peu d'eau ; il convient aussi de placer l'autre flacon dans un vase rempli d'eau froide, l'eau s'échauffant beaucoup par l'absorption de l'ammoniaque gazeuse. Comme l'ammoniaque aqueuse est moins dense que l'eau, le tube qui amène le gaz doit plonger jusqu'au fond du liquide. On maintient la chaleur tant qu'il se dégage des bulles de gaz.

On peut aussi obtenir de l'ammoniaque pure en faisant chauffer l'ammoniaque liquide du commerce dans un

ballon, car il suffit de la maintenir en ébullition pour en dégager tout le gaz qu'elle renferme. On reçoit le gaz ammoniac dégagé du ballon, d'abord dans un flacon laveur contenant un peu de lait de chaux destiné à absorber l'acide carbonique et les autres corps étrangers entraînés, puis dans une série de flacons remplis aux trois quarts d'eau distillée.

L'ammoniaque caustique ne précipite pas par l'acide oxalique, quand elle est exempte de chaux; elle n'est pas troublée par l'eau de chaux si elle ne contient pas d'acide carbonique; préalablement sursaturée par l'acide nitrique, les nitrates d'argent et de baryte n'y déterminent aucun trouble quand elle ne renferme ni sulfates, ni chlorures, et l'hydrogène sulfuré ne la colore pas si elle est exempte de cuivre et d'étain. Enfin l'ammoniaque pure ne doit pas posséder d'odeur empyreumatique, et ne laisser aucun résidu fixe quand on en évapore quelques gouttes sur une lame de platine.

## POTASSE CAUSTIQUE.

## KO,HO.

455. La potasse est un des réactifs les plus importants de l'analyse. A l'état solide, on l'utilise quelquefois pour désagréger les substances insolubles dans l'eau et dans les acides; en dissolution, elle est employée pour reconnaître beaucoup d'oxydes métalliques insolubles qu'elle précipite, et pour séparer ceux d'entre ces oxydes, comme l'alumine, les oxydes de zinc, de chrome et de plomb, qui se dissolvent dans un excès d'alcali. Elle dissout et sert à caractériser plusieurs sels, notamment le

chromate de plomb. Enfin, dans l'analyse des gaz, on l'emploie comme réactif absorbant.

La potasse du commerce, dite *potasse à la chaux*, peut, quoique très-impure, servir dans une foule de cas. Elle renferme ordinairement des chlorures, des sulfates, des phosphates, des carbonates alcalins, de la silice, de l'alumine, des sels de plomb, etc. Mais certaines recherches nécessitent l'emploi d'une potasse très-pure. On se procure celle-ci en dissolvant la potasse du commerce dans de l'alcool très-concentré ; par le repos, toutes les impuretés se précipitent, et l'alcali seul reste dans la liqueur. Cette dissolution est transvasée dans une capsule d'argent et évaporée ; le résidu est ensuite fondu au rouge sombre, et coulé en plaques. L'hydrate de potasse ainsi obtenu contient à peine de petites quantités de carbonate ; pour l'usage, on en dissout 10 à 12 parties dans 100 parties d'eau.

On peut, dans le laboratoire, préparer de la potasse très-convenable pour la plupart des réactions, sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à la purification par l'alcool ; on suit pour cela le procédé ordinaire, en ayant soin seulement de substituer au carbonate de potasse du commerce un carbonate très-pur (205), entièrement exempt surtout de sulfate et de chlorure. Voici comment s'exécute cette opération. On dissout 1 partie de carbonate de potasse dans 10 parties d'eau, et l'on fait bouillir cette dissolution dans une bassine de fonte. A l'aide d'une cuiller de fer, on ajoute de temps en temps à la liqueur bouillante de petites quantités de chaux délayée dans l'eau. On continue ces additions d'hydrate de chaux jusqu'à ce qu'une portion de la liqueur filtrée étant mélangée

avec un excès d'acide chlorhydrique, cesse de faire effervescence; tout le carbonate de potasse est alors décomposé et transformé en hydrate de potasse. On recouvre la bassine pour éviter l'absorption de l'acide carbonique; après quelques heures de repos, on décante la dissolution et on la conserve dans des flacons bouchés à l'émeri. On peut aussi la concentrer en la faisant bouillir rapidement dans une capsule d'argent, ou même l'évaporer à siccité, fondre le résidu au rouge et le couler en plaques.

Le procédé suivant fournit également de la potasse très-pure. On introduit dans un creuset de fer ou mieux de cuivre, 1 partie de nitrate de potasse et 2 à 3 parties de tournure de cuivre; on couvre le creuset et on le chauffe pendant une demi-heure à une chaleur rouge modérée. Après le refroidissement on traite la masse par de l'eau; l'oxyde de potassium se dissout en dégageant beaucoup de chaleur, et fournit une solution de potasse caustique entièrement exempte de cuivre. On verse cette lessive dans un vase cylindrique, et, quand elle est devenue tout à fait limpide, on la décante à l'aide d'un siphon.

(M. WOEHLER).

La décomposition du sulfate de potasse cristallisé par l'hydrate de baryte peut aussi donner de la potasse pure. On dissout des cristaux de baryte caustique dans l'eau chaude, et l'on y ajoute une dissolution de sulfate de potasse pur, jusqu'à ce qu'une portion de la liqueur filtrée étant aiguisée d'acide chlorhydrique, ne précipite plus par le sulfate de potasse. Pour 16 parties de cristaux de baryte, il faut environ 9 parties de sulfate de potasse. Quand on a reconnu que le sulfate de potasse est exacte-

ment décomposé par la baryte, et que la liqueur ne contient en excès ni l'un ni l'autre des deux corps employés, on l'abandonne au repos, et l'on décante la liqueur parfaitement limpide dans une capsule d'argent pour l'y soumettre à l'évaporation.

Une dissolution de potasse pure doit être incolore et ne pas noircir par l'hydrogène sulfuré; sursaturée par l'acide nitrique pur, elle ne doit précipiter ni le nitrate d'argent, ni le nitrate de baryte. Dans des recherches délicates, il ne faut pas oublier que la potasse peut contenir de la silice et de l'alumine; c'est dans ce cas surtout qu'il convient d'employer de la potasse préparée avec la baryte caustique et le sulfate de potasse.

Pour préserver une solution de potasse de l'acide carbonique de l'air, il est bon de la conserver dans un flacon fermé avec un bouchon de liège, dans lequel passe un tube ouvert aux deux bouts, que l'on remplit d'un mélange de fragments de chaux vive et de sulfate de soude (*fig. 100*).

#### SOUDE CAUSTIQUE.



156. Elle joue, comme réactif, le même rôle que la potasse, et peut y être substituée dans presque tous les cas. On la prépare par des procédés tout à fait semblables.

#### BARYTE CAUSTIQUE.



157. L'hydrate de baryte est employé à l'état solide, pour la désagrégation de certains silicates; en dissolution, il sert particulièrement à précipiter la magnésie.

Le meilleur procédé pour préparer ce réactif consiste à faire bouillir avec de l'eau du sulfure de baryum et de

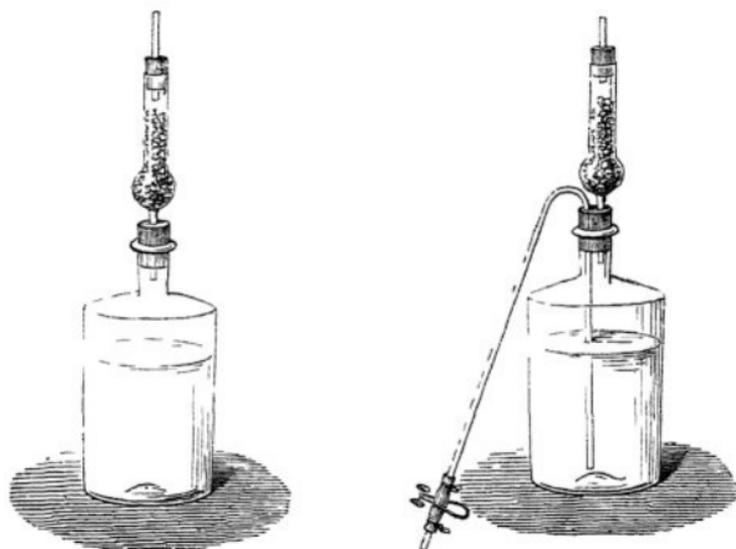
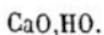


Fig. 100.

l'oxyde de cuivre. La liqueur filtrée est conservée dans des flacons bien bouchés à l'émeri.

On se procure aisément le sulfure de baryum en chauffant au rouge blanc, dans un creuset de terre réfractaire, un mélange de 6 parties de sulfate de baryte naturel, 1 partie de charbon et 1  $\frac{1}{2}$  partie de farine. Pour débarrasser le sulfure de l'excès de charbon avec lequel il est mélangé, on reprend par l'eau bouillante le produit de la calcination, et l'on filtre la liqueur.

#### CHAUX CAUSTIQUE.



158. L'hydrate de chaux est employé en dissolution

pour reconnaître l'acide carbonique. Pour préparer l'eau de chaux, il suffit de mettre la chaux éteinte en digestion avec de l'eau, de décantier ensuite la liqueur limpide, et de la conserver dans des flacons bien bouchés. L'eau de chaux doit toujours bleuir le papier rouge de tournesol.

## HYDRATE DE BISMUTH.



159. Cet oxyde est celui qui convient le mieux pour enlever le soufre aux sulfures alcalins et aux sulfosels. On l'emploie pour débarrasser d'acide sulfhydrique les liqueurs alcalines, et pour transformer les sulfures d'arsenic en arsénite ou en arséniate (M. FRESSENIUS).

Pour le préparer, il suffit de mettre des cristaux de nitrate de bismuth pur, exempt surtout d'arsenic, en digestion avec de l'ammoniaque, et de laver le précipité blanc.

## OXYDE DE PLOMB.



160. Ce réactif sert quelquefois pour désagréger les silicates dans lesquels on veut rechercher la présence des alcalis; dans l'analyse qualitative il est surtout employé pour reconnaître l'acide acétique. La litharge ou le massicot du commerce conviennent parfaitement pour ces usages.

Une solution d'oxyde de plomb dans la potasse ou la soude caustiques est fort utile pour séparer le sesquioxycide de chrome d'avec l'alumine, et d'avec l'acide phosphorique. Pour la préparer, il faut précipiter une solution de nitrate de plomb par l'ammoniaque, recueillir

l'hydrate de plomb sur un filtre, et, après l'avoir bien lavé, le dissoudre dans une lessive de potasse, laisser déposer, et décantier.

## OXYDE DE PLOMB PUCE.



161. Mélangé avec une dissolution de potasse caustique, le bioxyde de plomb sert à transformer l'oxyde de chrome en chromate de plomb; on l'emploie aussi pour reconnaître le gaz sulfureux, qu'il absorbe en se transformant en sulfate de plomb.

On prépare le bioxyde puce en épuisant à chaud le minium du commerce (combinaison de protoxyde et de bioxyde de plomb) par l'acide nitrique dilué. Il se dissout ainsi du nitrate de plomb, tandis que du bioxyde s'obtient comme résidu. On le lave à l'eau distillée, et on le sèche ensuite à une température inférieure à 400 degrés.

Voici un autre procédé de préparation beaucoup plus avantageux. On dissout dans l'eau 400 grammes d'acétate de plomb et l'on mélange la liqueur avec une solution contenant 80 grammes de carbonate de soude cristallisé; puis on fait passer un courant de chlore dans la bouillie claire jusqu'à ce que le précipité soit devenu d'un brun foncé; on le recueille alors sur un filtre et on le lave avec soin. Dans ce traitement, tout le carbonate de plomb précipité est transformé en bioxyde, tandis que les acides acétique et carbonique deviennent libres; de même, il ne se produit que du chlorure de sodium, sans chlorure de plomb, si l'on a employé un léger excès de carbonate

de soude. Les proportions indiquées donnent 60 grammes de bioxyde. Préparé par ce procédé, ce réactif convient surtout pour l'absorption de l'acide sulfureux, au contact duquel il devient immédiatement blanc et incandescent. (M. WOEHLER).

Enfin, le procédé suivant fournit encore plus facilement de l'oxyde de plomb pure chimiquement pur.

On verse dans une grande capsule de porcelaine contenant de l'acétate de plomb pur réduit en poudre excessivement fine, un excès d'une solution filtrée et parfaitement limpide de chlorure de chaux. On chauffe ce mélange et on le maintient en ébullition jusqu'à ce que les vapeurs qui s'en dégagent ne sentent plus du tout le chlore, mais bien l'acide acétique. Tout le plomb de l'acétate est alors transformé en oxyde pure si le chlorure de chaux a été ajouté en quantité suffisante. Pour s'en assurer on filtre un peu du liquide et on y ajoute de l'hydrogène sulfuré. Si ce réactif détermine une coloration brune ou un précipité noir de sulfure de plomb, il faut ajouter du chlorure de chaux et faire bouillir de nouveau. Lorsque l'hydrogène sulfuré ne décèle plus de plomb dans la liqueur, on laisse déposer et on décante. On recueille ensuite le précipité brun de bioxyde de plomb sur un filtre, et on le lave avec soin à l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus troublée par l'oxalate d'ammoniaque (M. R. BOETTGER).

#### OXYDE DE MERCURE.

HgO.

162. L'oxyde de mercure est un excellent réactif pour

l'acide cyanhydrique, car il ne se dissout dans les liqueurs alcalines qu'autant qu'elles contiennent du cyanure. On l'emploie quelquefois pour transformer en magnésie le chlorure de magnésium.

L'oxyde rouge de mercure du commerce, préparé par voie sèche, est très-convenable pour cet usage; il suffit de le réduire en poudre. Quelquefois cependant il vaut mieux se servir de l'oxyde jaune que l'on obtient par voie humide, en précipitant par la potasse une solution de nitrate de bioxyde de mercure.

Le précipité doit être lavé avec beaucoup de soin à l'eau bouillante, d'abord par décantation et finalement sur le filtre; malgré ces précautions il retient toujours des traces d'alcali que le lavage, même le plus prolongé, ne peut enlever.

#### OXYDE DE CUIVRE.



163. L'oxyde de cuivre est l'agent de combustion par excellence des matières organiques; il est aussi employé dans les essais au chalumeau pour découvrir le chlore, le brôme et l'iode.

On l'obtient par la calcination du nitrate de cuivre, ou, lorsqu'il est destiné à l'analyse organique, par le grillage de la tournure (*Voy. Anal. quant.*, 412, p. 520).

#### SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE.



164. Ce réactif s'emploie le plus souvent pour précipiter les métaux à l'état de sulfures, dans des solutions neutres ou alcalines. Comme il est formé par la réunion

de l'ammoniaque et du sulfure d'hydrogène, il agit, dans certains cas, comme ces deux corps séparément : ainsi, par exemple, il ne précipite pas les sels de chrome et les sels d'alumine à l'état de sulfures, mais lorsqu'on le mélange avec la solution de ces sels, on obtient un précipité d'hydrate de chrome ou d'alumine, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré. Il en est de même lorsqu'on ajoute le sulfhydrate d'ammoniaque à la solution du phosphate de chaux dans un acide : il précipite alors le phosphate de chaux comme le ferait l'ammoniaque libre.

Pour préparer le sulfhydrate d'ammoniaque, on n'a qu'à faire passer de l'hydrogène sulfuré dans de l'ammoniaque jusqu'à parfaite saturation ; on reconnaît ce point quand le gaz n'est plus absorbé. On conserve le réactif dans des flacons bien bouchés. Récemment préparé, il est incolore ; toutefois il jaunit à la longue, par l'effet de l'action de l'air qui met en liberté une certaine quantité de soufre, laquelle reste dissoute. Il n'en convient pas moins aux opérations d'analyse ; seulement, quand on y ajoute un acide, il précipite toujours un peu de soufre.

Lorsque le sulfhydrate d'ammoniaque contient beaucoup d'ammoniaque non saturée par l'hydrogène sulfuré, il précipite en blanc la solution du sulfate de magnésie : le précipité n'apparaît quelquefois qu'au bout d'un certain temps. Le sulfate de magnésie n'est pas précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque parfaitement saturé.

#### SULFURE DE POTASSIUM.

KS.

165. On substitue quelquefois les sulfures de potassium ou de sodium au sulfhydrate d'ammoniaque, dans

les cas où il s'agit de séparer le sulfure de cuivre d'avec d'autres sulfures, solubles dans les sulfures alcalins, le sulfure de cuivre n'étant pas tout à fait insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Pour préparer le monosulfure de potassium, on divise en deux parts égales une solution de potasse caustique; on en sursature une par l'hydrogène sulfuré, et l'on y ajoute l'autre part. Dans certains cas, il est nécessaire d'avoir un sulfure de potassium contenant un excès de soufre : il suffit alors de faire digérer du soufre avec le sulfure préparé comme on vient de le dire. Le sulfure de sodium s'obtient de la même manière.

## CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE.



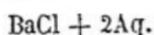
166. La solution de ce sel sert principalement à empêcher la précipitation de certaines bases, telles que la magnésie, les oxydes de zinc, de manganèse, de nickel, de cobalt, etc., lorsqu'il s'agit de les séparer d'autres bases, au moyen de l'ammoniaque ou des alcalis carbonatés. Cet emploi est fondé sur la propriété que possèdent les sels ammoniacaux de former des combinaisons doubles solubles avec certains sels. Le chlorhydrate d'ammoniaque sert encore à précipiter l'alumine et l'hydrate de chrome de leur solution dans la potasse, à précipiter les solutions de platine à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque, à dissoudre certains précipités magnésiens et à en séparer le phosphate ammoniaco-magnésien, qui y est insoluble, etc.

Une solution de 1 partie de sel ammoniac du commerce

dans 8 parties d'eau convient très-bien comme réactif. Il faut s'assurer, toutefois, que le sel se volatilise sur la lame de platine sans laisser de résidu. Quelquefois il renferme des traces de matière organique, ce qu'on reconnaît à la tache noire et charbonneuse qu'il laisse par la calcination. Lorsqu'il contient du fer, on verse du sulfhydrate d'ammoniaque dans sa solution ; on laisse déposer le sulfure de fer, on sépare le dépôt à l'aide du filtre, et l'on verse de l'acide chlorhydrique dans la liqueur de manière à la rendre légèrement acide. On porte la liqueur à l'ébullition ; on filtre de nouveau, on neutralise par de l'ammoniaque et l'on fait cristalliser.

Le chlorhydrate d'ammoniaque doit se volatiliser et se dissoudre dans l'eau sans laisser de résidu ; il faut s'assurer que sa solution n'est pas troublée par le nitrate de baryte, ni colorée par l'hydrogène sulfuré.

#### CHLORURE DE BARYUM.



167. Ce sel, dissous dans 10 fois son poids d'eau, est le réactif par excellence de l'acide sulfurique ; il sert en outre à précipiter un grand nombre d'acides qui forment avec la baryte des sels insolubles dans l'eau, mais solubles dans les liqueurs acidifiées.

Quelquefois on substitué au chlorure de baryum le nitrate de baryte, lorsqu'on ne veut pas introduire de l'acide chlorhydrique dans une liqueur ; on emploie de même l'acétate de baryte quand la présence des acides minéraux doit être évitée.

Pour préparer le chlorure de baryum, on ajoute de l'a-

cide chlorhydrique à une solution de sulfure de baryum (157) jusqu'à ce qu'elle ne dégage plus d'hydrogène sulfuré et on l'évapore à cristallisation. On peut aussi décomposer le carbonate de baryte naturel par l'acide chlorhydrique.

On s'assure de la pureté de ces sels en mélangeant leur solution avec un léger excès d'acide sulfurique; il faut alors que la liqueur filtrée, sursaturée par l'ammoniaque, ne se trouble pas par l'acide oxalique et ne laisse par l'évaporation aucune trace de résidu fixe.

#### CHLORURE DE CALCIUM.



168. La solution de ce réactif sert à caractériser plusieurs acides organiques. A l'état solide ce corps étant très-avide d'eau, on en fait usage pour dessécher les gaz.

On prépare le chlorure de calcium en décomposant par l'acide chlorhydrique la craie ou le marbre. On ajoute à la liqueur du chlorure de chaux en poudre, et on l'agite vivement, pour précipiter à l'état de sesquioxyde la petite quantité de fer qu'elle contient presque toujours. Bientôt le liquide s'éclaircit, et il suffit alors de le filtrer et de l'évaporer pour obtenir un produit parfaitement blanc (M. BÉCHAMP).

La solution de chlorure de calcium ne doit pas dégager de l'ammoniaque au contact de la potasse ou de l'hydrate de chaux, ni précipiter ou se colorer par le sulfhydrate d'ammoniaque.

#### PERCHLORURE DE FER.



169. Ce réactif, en dissolution dans l'eau, sert à recon-

naître quelques sels organiques, tels que les formiates, les acétates, les benzoates, etc. On l'emploie également pour la recherche de l'acide phosphorique combiné avec les terres alcalines, et pour celle des ferrocyanures avec lesquels il donne un précipité de bleu de Prusse.

Le meilleur moyen d'obtenir une solution de perchlorure de fer qui ne contienne ni acide libre, ni oxyde de fer basique, consiste à faire dissoudre, à chaud, dans l'acide chlorhydrique pur, des pointes de Paris ou du fil de fer, en ayant soin de mettre le métal en excès. Lorsque le dégagement d'hydrogène a entièrement cessé, on concentre la liqueur, s'il est nécessaire, puis on la filtre. Afin de transformer le protochlorure de fer en perchlorure, on fait passer, jusqu'à refus, un courant de chlore dans le liquide filtré. Pour expulser l'excédant de chlore il suffit d'abandonner la solution dans une étuve chauffée à 50 ou 60° (M. BÉCHAMP).

Il est indispensable que le perchlorure de fer ne contienne aucun excès d'acide ; mais on ne peut avoir à cet égard quelque certitude que par le mode de préparation adopté, ou par une analyse complète. Il ne faudrait pas chercher à vérifier la neutralité de la liqueur en y ajoutant, comme on le recommande, une goutte d'ammoniaque pour constater s'il s'y forme un précipité permanent ; en effet, ce précipité se redissout par l'agitation, même quand le perchlorure est rendu basique par un grand excès d'oxyde de fer. On doit s'assurer que ce réactif ne donne pas de précipité bleu avec le ferrocyanure de potassium.

## BICHLORURE DE MERCURE.



170. La solution de ce sel donne, avec plusieurs acides, des précipités colorés d'une manière caractéristique ; il accuse la présence de certains corps oxydables en donnant lieu à un précipité de protochlorure de mercure. C'est un réactif important pour les iodures et pour les sels d'étain au minimum.

Le sublimé corrosif du commerce est très-pur ; il suffit de le dissoudre dans 16 fois son poids d'eau.

## PROTOCHLORURE D'ÉTAIN.



171. Ce sel, ayant une grande tendance à se transformer en bichlorure, sert à déterminer si une solution contient des corps réductibles. On l'emploie particulièrement pour la recherche de l'or et du mercure.

Pour le préparer, on dissout à chaud de l'étain dans de l'acide chlorhydrique concentré, en ayant soin que le métal soit toujours en excès par rapport à l'acide. Lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, on étend la liqueur de 4 fois son volume d'eau, on y ajoute une petite quantité d'acide chlorhydrique, et l'on filtre.

Le protochlorure d'étain étant très-altérable, il est nécessaire de le conserver dans un flacon parfaitement bouché et contenant quelques grains d'étain métallique.

**BICHLORURE D'ÉTAIN.**

172. Le bichlorure d'étain, mélangé à une petite quantité de protochlorure, est le réactif le plus sensible de l'or.

On obtient aisément une solution très-pure de bichlorure, en faisant passer un courant de chlore dans la solution du protochlorure préparée comme il est dit ci-dessus; on chasse ensuite l'excédant de chlore par la chaleur. Il faut s'assurer que le produit obtenu est sans action sur une solution de bichlorure de mercure.

**BICHLORURE DE PLATINE.**

173. C'est le réactif par excellence des sels ammoniacaux, et surtout des sels de potasse. Il forme, avec l'ammoniaque et la potasse, des chloroplatinates très-peu solubles dans l'eau, et sert à distinguer ces bases de la soude.

Pour préparer le bichlorure de platine, on dissout, à une douce chaleur, du platine dans l'eau régale, et l'on y ajoute de temps à autre de l'acide nitrique, jusqu'à ce que le métal ait complètement disparu. On évapore ensuite la solution au bain-marie, après y avoir ajouté un peu d'acide chlorhydrique, et l'on reprend le résidu par 10 fois son poids d'eau.

## CHLORURE DE PALLADIUM.



174. La solution de ce corps est un excellent réactif des iodures; on l'emploie surtout pour séparer l'iode du chlore et du brôme.

Le chlorure de palladium se prépare de la même manière que le bichlorure de platine. On peut le remplacer par le chlorure double de sodium et de palladium (chloropalladite de soude), que l'on obtient en ajoutant 6 parties de chlorure de sodium à la solution de 5 parties de palladium dans l'eau régale; on évapore à siccité au bain-marie, et l'on dissout le sel dans 12 fois son poids d'eau.

## CHLORURE D'OR.



175. Ce composé, se réduisant avec une extrême facilité, transforme en général tous les sels au minimum en sels au maximum; cette oxydation se traduit par la formation d'un précipité, noir ou pourpre, d'or métallique. On l'emploie particulièrement comme réactif des sels d'étain au minimum avec lesquels il donne le pourpre de Cassius.

On prépare le chlorure d'or en dissolvant dans un excès d'eau régale de l'or provenant de vieux bijoux. La dissolution est évaporée à siccité au bain-marie, et le résidu, repris par l'eau, est mélangé avec une solution de protosulfate de fer: tout l'or se précipite ainsi sous la forme d'une poudre noire. On le lave avec soin par décantation, puis on le dissout de nouveau dans l'eau régale;

ou évapore enfin cette solution à sec, et l'on reprend le résidu par 30 fois son poids d'eau.

176. *Le chlorure double d'or et de sodium*,  $\text{NaCl}, \text{AuCl}_3 + 4\text{Aq}$ , est dans quelques cas substitué au chlorure d'or. Pour le préparer il faut dissoudre 8 parties d'or dans l'eau régale, évaporer la solution à siccité en ménageant beaucoup la chaleur, ajouter au résidu 2 parties de sel marin, et reprendre par la quantité d'eau nécessaire pour tout dissoudre. La solution évaporée à une douce chaleur laisse déposer le chlorure double sous la forme de longs cristaux prismatiques, inaltérables à l'air.

#### IODURE DE POTASSIUM.

##### KI.

177. Ce réactif produit dans plusieurs solutions métalliques des précipités d'une couleur caractéristique. Il donne de bonnes indications avec les sels de plomb et de mercure. L'iodure de potassium du commerce contient de 5 à 10 pour 100 de potasse qu'il est nécessaire de neutraliser par une solution d'acide iodhydrique (1). Pour l'usage on dissout 1 partie d'iodure dans 40 parties d'eau.

(1) Il est facile de se procurer une solution d'acide iodhydrique; il suffit de délayer 100 grammes d'iode dans 150 à 200 centimètres cubes d'eau, et de soumettre ce mélange à l'action prolongée d'un courant d'hydrogène sulfuré, en ayant soin d'agiter fréquemment, jusqu'à ce qu'il soit décoloré. Pour atteindre les dernières traces d'iode qui souillent le soufre précipité, il convient d'abandonner la liqueur saturée d'hydrogène sulfuré à elle-même pendant 24 heures, puis de la filtrer après l'avoir portée à 100° pour déterminer la séparation du soufre. On peut obtenir immédiatement de l'iodure de potassium neutre, en saturant exactement par cet acide du carbonate de potasse pur (M. BÉCHAMP)

## FLUORHYDRATE D'AMMONIAQUE.



178. Ce sel trouvera fréquemment son emploi dans l'analyse des silicates (voy. p. 93).

Il peut être obtenu pur avec l'acide fluorhydrique du commerce, qui contient ordinairement du fluorure de silicium, du fluorure de calcium, et de petites quantités de fer et de plomb. On sursature par l'ammoniaque préalablement additionnée d'un peu de carbonate et de sulfhydrate d'ammoniaque. Quand le précipité s'est rassemblé, on filtre, puis on évapore la liqueur jusqu'à siccité au bain-marie, dans une capsule de platine. Il faut, de temps en temps, ajouter du carbonate d'ammoniaque solide, pour saturer l'acide rendu libre pendant le cours de l'opération. Lorsque la masse devient pâteuse, on la divise à l'aide d'une spatule de platine, afin de rendre la dessiccation complète. Malgré ces précautions le sel contient toujours une petite quantité d'acide libre; il doit être conservé dans un vase de platine, d'argent, ou de gutta-percha (M. H. ROSE).

## FLUORURE DE CALCIUM.



179. Le fluorure de calcium naturel, réduit en poudre, est employé dans quelques essais au chalumeau. Il faut s'assurer qu'il est entièrement exempt d'acide borique; dans ce but, on l'expose sur le fil de platine et mélangé avec du bisulfate de potasse, à l'extrémité de la flamme bleue, qu'il ne doit pas colorer en vert.

## CYANURE DE POTASSIUM.

## KCy.

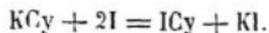
180. Le cyanure de potassium possède des propriétés qui en font un agent précieux pour la réduction et la séparation de quelques métaux; il se rapproche, sous ce rapport, du potassium pur. L'oxyde de fer fondu avec lui se réduit très-vite, et le convertit en cyanate. Lorsqu'on saupoudre du cyanure de potassium, maintenu en fusion, avec de l'oxyde de cuivre, celui-ci se réduit avec ignition; les oxydes de zinc, de plomb, d'étain, d'antimoine et l'acide arsénieux se réduisent aussi fort aisément. Toutes ces réductions s'accomplissent déjà à une faible chaleur rouge qu'on ne voit pas à la clarté du jour.

Le cyanure de potassium se prépare de la manière suivante. On fait fondre au rouge faible un mélange intime de 8 parties de ferrocyanure jaune préalablement desséché, et de 3 parties de carbonate de potasse sec, dans un creuset de fer couvert, jusqu'à ce que le produit fondu soit devenu limpide et paraisse blanc après le refroidissement. La masse retirée du feu cesse de développer du gaz quand le ferrocyanure se trouve réduit; le fer, mis en liberté, se sépare alors si complètement au fond du creuset, que l'on peut, avec un peu d'adresse, en décantant presque tout le cyanure de potassium. La pureté du produit dépend nécessairement de celle du carbonate; il importe surtout que celui-ci soit exempt de sulfate. Dans cette opération, il se forme d'abord du cyanure de potassium et du carbonate de fer, et ce dernier sel se réduit par l'action de la chaleur et du cyanure nouvelle-

ment produit. Cette décomposition ne s'effectue d'ailleurs d'une manière complète que si l'on entretient suffisamment la chaleur.

Le cyanure de potassium destiné aux opérations d'analyse doit être entièrement blanc, ne contenir ni morceaux de fer, ni parcelles de charbon, et se dissoudre dans l'eau sans laisser de résidu. Il doit également être exempt de silice et de sulfure alcalin; il doit, par conséquent, donner avec les sels de plomb un précipité entièrement blanc, et se dissoudre complètement dans l'eau, après avoir été évaporé à siccité avec de l'acide chlorhydrique.

Le sel du commerce n'est jamais pur; le plus pur, d'ailleurs, s'altère à la longue au contact de l'air et de l'humidité. Pour déterminer son degré de pureté, on met à profit la réaction que l'iode présente avec le cyanure de potassium : ces deux corps, en réagissant, produisent de l'iodure de cyanogène et de l'iodure de potassium, d'après l'équation :



On pèse exactement 5 grammes du sel à essayer et on les dissout dans l'eau, de manière que le volume total de la dissolution soit d'un 1/2 litre. De cette solution on prend 50 centimètres cubes, qu'on introduit dans un ballon de 2 litres environ; on y verse 1 litre à 1 litre 1/2 d'eau, et la quantité d'acide tartrique nécessaire pour saturer le carbonate alcalin qui peut se trouver dans le sel. D'autre part, on fait une dissolution alcoolique d'iode contenant 40 grammes d'iode par litre, et, à l'aide d'une

burette divisée en centimètres cubes, on verse de cette liqueur d'épreuve dans la solution du sel, jusqu'à ce qu'elle prenne une couleur jaune persistante. A ce point, on lit sur la burette la quantité d'iode employée; 252 parties d'iode correspondent à 65 parties de cyanure de potassium (MM. FORDOS et GÉLIS).

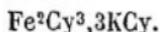
#### FERROCYANURE DE POTASSIUM.



181. Ce sel produit des précipités caractéristiques dans beaucoup de solutions métalliques, en échangeant son potassium pour le métal de ces solutions; on l'emploie particulièrement comme réactif pour reconnaître les sels de cuivre et les sels de fer.

On le rencontre dans le commerce sous le nom de *prussiate jaune*. Pour l'usage, on en dissout 1 partie dans 12 parties d'eau. Quelquefois le sel du commerce est souillé de sulfate de potasse; on découvre cette impureté à l'aide d'un sel de baryte ajouté à la solution très-étendue.

#### FERRICYANURE DE POTASSIUM.



182. Le prussiate rouge, qui se comporte comme le réactif précédent avec les solutions métalliques, s'emploie particulièrement pour distinguer les sels ferreux des sels ferriques.

On peut le préparer, au moment même où l'on en a besoin, en ajoutant goutte à goutte de l'acide nitrique à froid, et en évitant que le mélange ne s'échauffe, à une solution de ferrocyanure de potassium jaune, jusqu'à ce

que la liqueur ne précipite plus le perchlorure de fer.

Il est préférable toutefois de préparer d'avance le sel à l'état cristallisé, et d'en dissoudre une petite quantité quand il s'agit d'en faire l'emploi. A cet effet, on fait lentement passer un courant de chlore dans 1 partie de ferrocyanure de potassium jaune dissoute dans 15 parties d'eau, jusqu'à ce que la liqueur ne précipite ni ne bleuisse plus par le perchlorure de fer, et que la couleur de la solution, vue par transmission, paraisse d'un beau rouge. On la concentre ensuite par l'évaporation, on l'évapore à siccité, et l'on reprend le résidu par 4 parties d'eau; on évapore la liqueur filtrée, de manière à la réduire à la moitié de son volume primitif, et on l'abandonne à la cristallisation. On fait redissoudre dans 3 parties d'eau les cristaux que l'on obtient ainsi, pour les purifier par une nouvelle cristallisation (L. GMELIN).

Cette préparation est assez délicate, un excès de chlore décomposant aisément le ferricyanure et produisant une matière verte dont il est difficile de débarrasser le produit. Un procédé qui donne plus facilement un sel pur, consiste à transformer en ferricyanure rouge le sel blanc insoluble que l'on obtient pour résidu dans la préparation de l'acide cyanhydrique par le ferrocyanure de potassium jaune et l'acide sulfurique dilué. On fait bouillir ce sel blanc avec de l'acide nitrique étendu de 20 fois son volume d'eau, et on le transforme ainsi en un sel d'un beau bleu violacé : celui-ci ayant été lavé, on le chauffe avec une solution de ferrocyanure de potassium jaune; il se produit ainsi, par double décomposition, du ferricyanure de potassium rouge qui reste en solution, et le même sel blanc insoluble, d'où résulte le sel

bleu par l'action de l'acide nitrique (M. WILLIAMSON).

Ce réactif peut être préparé d'une manière encore plus simple et plus expéditive, à l'aide du procédé suivant : on ajoute peu à peu du bioxyde de plomb à une solution de prussiate jaune préalablement acidifiée par l'acide acétique, et on chauffe le mélange. Par là, le ferrocyanure se transforme entièrement en ferricyanure, et fournit une liqueur colorée en jaune verdâtre foncé. Le liquide filtré, réduit par l'évaporation, puis abandonné au refroidissement, laisse déposer de beaux cristaux de prussiate rouge; il suffit de les faire recristalliser une seule fois pour les obtenir parfaitement purs (MM. G. CHANCEL et DIACON).

A l'état de pureté, le ferricyanure de potassium forme de beaux cristaux rouges; on les dissout, pour l'usage, dans 10 fois leur poids d'eau. La solution ne doit, ni précipiter, ni se teindre en bleu par l'addition du perchlorure de fer.

Il faut se rappeler, en se servant des deux cyanures de fer et de potassium, qu'ils se décomposent à chaud en présence des acides, de manière à se colorer en bleu, absolument comme si on les mélangeait avec des sels de fer : c'est qu'en effet, dans ces circonstances, les acides s'emparent du fer de ces deux réactifs. Il importe donc, en en faisant usage, d'éviter avec soin l'intervention des acides concentrés.

#### SULFOCYANURE DE POTASSIUM.



183. C'est un des réactifs les plus sensibles pour les sels

de fer au maximum : il les colore en rouge de sang, même en solution très-étendue ; il ne se comporte pas ainsi avec les sels de fer au minimum. Le sulfocyanure de potassium sert aussi pour précipiter le cuivre au minimum d'oxydation en présence de divers métaux dont les sulfocyanures sont solubles (M. RIVOT).

On le prépare en chauffant au rouge obscur, dans un creuset couvert, un mélange intime de 2 parties de ferrocyanure de potassium jaune, préalablement privé de son eau de cristallisation, avec 1 partie de fleur de soufre, jusqu'à ce que la masse fondue développe des bulles qui brûlent à l'air avec une flamme rouge. On dissout ensuite la masse dans l'eau, et après en avoir précipité le fer, à l'ébullition, par du carbonate de potasse, on l'évapore à siccité. On traite le résidu par l'alcool et l'on abandonne la solution à l'évaporation spontanée.

Les cristaux du sel sont incolores et fort déliquescents ; on les fait dissoudre dans 10 parties d'eau.

## SULFATE DE POTASSE.



184. Ce sel sert comme réactif des sels de baryte, de strontiane, de plomb, et même de chaux, lorsque, pour ne pas troubler la neutralité d'une liqueur, il faut éviter l'emploi de l'acide sulfurique libre.

Il suffit de faire recristalliser le sulfate de potasse du commerce et d'en dissoudre 1 partie dans 12 parties d'eau.

## BISULFATE DE POTASSE.

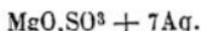


185. Ce sel, ne se décomposant qu'au-dessus de 600 degrés, agit comme de l'acide sulfurique dont le point d'ébullition serait excessivement élevé. Il sert à attaquer certains minéraux, tels que le fer chromé, qui échapperaient à l'action de l'acide sulfurique bouillant.

Au chalumeau, le bisulfate de potasse permet de reconnaître le brome, l'iode et l'acide borique.

Pour le préparer on chauffe dans un creuset de platine, un mélange de 2 parties de sulfate neutre de potasse et de 1 partie d'acide sulfurique concentré. Lorsque la matière est en fusion tranquille, on la laisse refroidir, puis on la pulvérise et on la conserve dans un flacon bouché à l'émeri.

## SULFATE DE MAGNÉSIE.

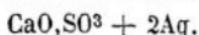


186. La solution de ce sel sert presque exclusivement pour la recherche et la détermination de l'acide phosphorique. On l'emploie aussi pour reconnaître si le sulfhydrate d'ammoniaque est saturé d'hydrogène sulfuré.

On dissout le sel du commerce dans 10 parties d'eau.

Le *chlorure de magnésium*,  $\text{MgCl}$ , est substitué au sulfate lorsqu'il faut éviter d'introduire de l'acide sulfurique dans une liqueur. On le prépare en saturant l'acide chlorhydrique par le carbonate de magnésie du commerce (magnésie blanche).

## SULFATE DE CHAUX.



187. La solution de ce sel est employée pour reconnaître la présence de la baryte ou de la strontiane; on s'en sert aussi dans la recherche de l'acide oxalique.

Pour la préparer, on introduit du plâtre cristallisé et réduit en poudre dans un flacon que l'on remplit ensuite d'eau distillée; par de fréquentes agitations et par un contact suffisamment prolongé l'eau finit par se saturer. Le sulfate de chaux se dissout dans environ 450 fois son poids d'eau.

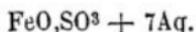
## SULFATE D'ALUMINE.



188. On emploie le sulfate d'alumine pour découvrir l'acide phosphorique. Quand on ajoute une solution de sulfate d'alumine à une liqueur contenant un phosphate quelconque et qu'on sursature par l'ammoniaque, l'alumine qui se précipite entraîne avec elle la totalité de l'acide phosphorique, dont on recherche ensuite la présence.

A défaut de sulfate d'alumine, on peut tout aussi bien faire usage d'une solution d'alun saturée à froid.

## SULFATE DE PROTOXYDE DE FER.



189. Ce sel, étant très-avide d'oxygène, est employé pour opérer des réductions par voie humide; il sert à précipiter l'or de ses dissolutions et à découvrir l'acide nitrique.

On le prépare aisément en dissolvant à chaud de petits clous bien exempts de rouille dans l'acide sulfurique étendu d'eau. Quand le dégagement d'hydrogène a cessé, on filtre la liqueur, on l'aiguise de quelques gouttes d'acide sulfurique, et on la laisse ensuite cristalliser par refroidissement.

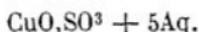
Dans la préparation de l'hydrogène sulfuré par le protosulfure de fer et l'acide sulfurique, on obtient également une dissolution de sulfate de protoxyde de fer qu'il suffit de faire cristalliser.

Pour l'usage on dissout 1 partie de ce sel dans 10 parties d'eau, et l'on conserve la solution dans des flacons parfaitement bouchés.

Le *sulfate double de fer et d'ammoniaque*,  $\text{AmO,FeO, 2SO}^3 + 6\text{Aq}$ , étant beaucoup moins altérable que le sulfate de protoxyde de fer, peut, dans bien des cas, lui être substitué avec avantage.

On emploie pour la recherche des cyanures une solution *ferroso-ferrique*, contenant à la fois du protoxyde et du peroxyde de fer. Ce réactif se prépare, au moment même de l'expérience, par le mélange du sulfate de protoxyde avec une petite quantité de perchlorure de fer.

#### SULFATE DE CUIVRE.



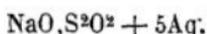
190. Ce sel est un réactif très-sensible et caractéristique des ferrocyanures. Mélangé avec du sulfate de protoxyde de fer, il est employé pour la recherche des iodures. Additionné d'acide tartrique et d'un excès de potasse caustique, il sert à reconnaître si une liqueur contient

des corps réducteurs, tels que l'acide arsénieux, le sucre, etc., qui donnent lieu à un précipité rouge de protoxyde de cuivre.

On peut employer le sulfate de cuivre du commerce purifié par cristallisation, ou celui que l'on obtient comme résidu dans la préparation de l'acide sulfureux par l'acide sulfurique et le cuivre métallique ; il suffit de dissoudre ce sel dans 10 fois son poids d'eau.

On se sert d'une solution de sulfate de cuivre ammoniacal pour les réactions des arsénites et des arséniates. On la prépare en ajoutant de l'ammoniaque goutte à goutte à la solution du sulfate de cuivre, jusqu'à ce que le précipité se soit redissous.

#### HYPOSULFITE DE SOUDE.



191. Divers procédés analytiques sont fondés sur l'emploi des hyposulfites alcalins ; ces sels, ajoutés en excès aux solutions métalliques, peuvent, en effet, soustraire certaines bases, telles que les oxydes de cuivre, de mercure, d'argent, à plusieurs de leurs réactifs. L'hyposulfite de soude est aussi un excellent précipitant de l'alumine et du sesquioxyde de chrome, et convient particulièrement pour séparer ces bases d'avec le fer.

Le sel que fournit le commerce est suffisamment pur ; il suffit de le dissoudre dans 8 fois son poids d'eau.

L'*hyposulfite d'ammoniaque* est substitué à l'hyposulfite de soude quand il y a intérêt à ne pas introduire de substances fixes dans une liqueur. Pour le préparer il suffit de décomposer du sulfhydrate d'ammoniaque par l'acide

sulfureux en excès, d'ajouter du soufre, et de faire bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux.

La liqueur filtrée est conservée pour l'usage ; elle se décompose partiellement à la longue, et laisse déposer du soufre sous la forme d'une poudre cristalline blanche.

#### NITRITE DE POTASSE.



192. Ce sel est employé pour effectuer la séparation du cobalt d'avec le nickel. Voici comment on le prépare :

A 100 grammes de nitrate de potasse maintenus en fusion dans un vase de fer, on ajoute peu à peu 200 grammes de plomb en agitant sans discontinuer, puis on élève graduellement la chaleur jusqu'au rouge cerise pour rendre l'oxydation du plomb complète (1). Après le refroidissement on épuise la matière par l'eau, et on fait passer dans la solution un courant d'acide carbonique pour précipiter la majeure partie du plomb, dont on élimine ensuite les dernières traces par l'addition d'un peu de sulfhydrate d'ammoniaque. Il ne reste plus qu'à évaporer à sec le liquide filtré, et à faire fondre le résidu afin de détruire le peu d'hyposulfite de potasse qui peut s'être formé.

(M. STROMEYER.)

(1) La déflagration est souvent très-vive, mais avec quelques précautions elle ne présente pas de danger, lorsqu'on n'opère pas sur plus de 100 à 125 grammes de salpêtre.

## NITRATE DE POTASSE.



193. Ce sel est l'oxydant par excellence de la voie sèche ; il sert à transformer le carbone et le soufre, libres ou combinés, en carbonate et en sulfate de potasse ; à convertir le chrome, l'arsenic, l'antimoine, en acides formant avec la potasse des sels solubles que l'on peut facilement caractériser sous cette forme, et séparer de divers oxydes métalliques. Dans les essais au chalumeau, il est employé pour peroxyder certains oxydes, et par là, rendre plus sensible la coloration qu'ils communiquent aux fondants.

Le salpêtre du commerce n'est pas pur, il contient toujours du sulfate et du chlorure de potassium, dont il faut le débarrasser. Dans ce but, on le dissout dans la moitié de son poids d'eau bouillante, et on laisse refroidir en ayant soin de remuer continuellement le liquide, afin d'empêcher la formation de gros cristaux (voy. 69, p. 73). La masse cristalline est mise à égoutter dans un entonnoir imparfaitement bouché avec un tampon de coton. Après avoir aplani la surface, on la recouvre d'une ou de deux feuilles de papier à filtre, dont on relève les bords contre la paroi de l'entonnoir, et on lave à l'eau froide jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule ne soit plus troublé par les nitrates d'argent et de baryte.

## NITRATE DE BARYTE.



194. Le nitrate de baryte est substitué au chlorure de baryum (167), lorsqu'on veut éviter d'introduire du chlore

dans une liqueur. On le prépare en dissolvant du sulfure de baryum dans de l'acide nitrique étendu, filtrant, et faisant cristalliser.

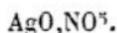
Pour l'usage on dissout 1 partie de ce sel dans 12 parties d'eau. La pureté de la solution se constate par le moyen qui a été indiqué pour le chlorure de baryum, mais il faut s'assurer en outre que le nitrate d'argent ne la trouble pas.

#### NITRATE DE COBALT.



195. Une solution étendue de ce sel sert à caractériser diverses substances, au moyen du chalumeau.

#### NITRATE D'ARGENT.



196. La solution aqueuse de ce sel est un des réactifs les plus importants et les plus fréquemment employés. Avec les chlorures, les bromures, les iodures, il donne des précipités entièrement insolubles dans les liqueurs acides; avec les phosphates, les arsénites, les arsénates, les borates, les chromates, les précipités sont au contraire solubles dans les acides dilués et souvent d'une couleur caractéristique.

Le nitrate d'argent du commerce est entièrement pur; on se sert ordinairement d'une solution contenant 5 pour 100 de sel.

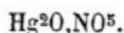
On peut soi-même préparer ce réactif par le procédé suivant. On dissout une pièce de 2 francs dans l'acide nitrique, puis on évapore la solution à siccité dans une capsule de porcelaine; on calcine le résidu en ayant soin

de le remuer constamment et de ne pas trop élever la température. De temps en temps on détache une parcelle de la matière, on la dissout dans l'eau, et l'on sursature par l'ammoniaque le liquide filtré; la calcination est terminée quand l'ammoniaque ne colore plus la liqueur en bleu, ce qui indique la décomposition complète du nitrate de cuivre. On reprend alors le résidu par 150 à 200 centimètres cubes d'eau, pour dissoudre le nitrate d'argent, et l'on filtre la solution.

Au lieu de calciner le résidu de l'évaporation de la solution nitrique, on peut immédiatement le dissoudre dans l'eau, précipiter environ le cinquième de la liqueur par un léger excès de potasse, laver avec soin à l'eau bouillante le mélange des oxydes d'argent et de cuivre ainsi précipités; puis, quand les eaux de lavage n'ont plus de réaction alcaline et qu'elles ne laissent plus de résidu par l'évaporation, introduire ces oxydes dans le reste de la solution et chauffer le mélange pendant quelque temps. L'oxyde d'argent déplace et précipite ainsi tout l'oxyde de cuivre, et il suffit de filtrer la liqueur pour avoir une solution de nitrate d'argent tout à fait pure.

On s'assure de la pureté de ce sel en précipitant la solution par un excès d'acide chlorhydrique; la liqueur filtrée ne doit laisser aucun résidu par l'évaporation.

#### NITRATE DE PROTOXYDE DE MERCURE.



197. Ce sel détermine des réactions analogues à celles du nitrate d'argent avec les solutions des chlorures, des bromures et des iodures; il précipite un grand nombre

d'acides, et sert particulièrement à découvrir l'acide formique.

On le prépare en mettant dans une capsule poids égaux de mercure et d'acide nitrique pur; on abandonne le mélange à lui-même pendant vingt-quatre heures, en évitant toute élévation de température. On extrait les cristaux de la liqueur, on les dissout dans de l'eau aiguisée d'acide nitrique, et l'on filtre la solution, que l'on conserve dans un flacon contenant une petite quantité de mercure métallique.

#### NITRATE DE PLOMB.



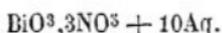
498. Ce sel, dissous dans 10 fois son poids d'eau, sert à caractériser les iodures et les chromates; on l'emploie aussi dans quelques cas pour précipiter l'acide sulfurique.

#### NITRATE ACIDE DE BISMUTH.

499. Ce réactif est le meilleur précipitant de l'acide phosphorique, car le phosphate de bismuth est entièrement insoluble dans les liqueurs qui contiennent de l'acide nitrique libre, même en proportion notable. Le procédé analytique fondé sur son emploi est aussi rigoureux qu'expéditif; il s'applique, non-seulement au dosage de l'acide phosphorique, mais aussi à sa séparation d'avec toutes les bases, et notamment d'avec l'oxyde de fer et l'alumine.

Pour le préparer, on dissout du bismuth dans de l'acide nitrique de 1,25 de densité; la solution filtrée sur un tampon d'amiante, laisse déposer, par le refroidisse-

ment, de beaux prismes de nitrate neutre, dont la composition est exprimée par la formule :



Les sels de bismuth ayant une grande tendance à se dédoubler en sels acides et en sels basiques insolubles, il est indispensable que le réactif soit en solution assez étendue et suffisamment acide pour ne pas être troublé, ni par l'ébullition, ni par l'eau, en quelque proportion qu'on l'ajoute. Cette condition sera réalisée en dissolvant 68<sup>gr</sup>,5 du sel neutre, dans 200 grammes d'acide nitrique de 1,25 de densité, et ajoutant la quantité d'eau convenable pour porter le volume de la liqueur à 1 litre. Chaque centimètre cube du réactif ainsi préparé précipitera 1 centigramme d'acide phosphorique (G. CHANCEL).

#### PHOSPHATE D'AMMONIAQUE.

200. Ce sel est particulièrement employé pour doser le nickel et le cobalt, et pour séparer la magnésie d'avec les alcalis.

Celui que l'on trouve dans le commerce ( $\text{AmO}, 2\text{HO}, \text{PO}^5$ ), étant préparé au moyen du phosphate de chaux des os, contient toujours une petite quantité de soude. Pour préparer du phosphate d'ammoniaque entièrement exempt de bases fixes, il faut précipiter une solution de nitrate de plomb par un léger excès de phosphate de soude, recueillir le phosphate de plomb sur un filtre, et le laver à l'eau bouillante d'une manière très-complète. Cela fait, on décompose, par un courant d'hydrogène sulfuré, le précipité mis en suspension dans l'eau, on filtre, et,

après avoir expulsé l'hydrogène sulfuré par la chaleur, on neutralise la liqueur par l'ammoniaque.

#### PHOSPHATE DE SOUDE.



201. Ce sel, en solution aqueuse, est un bon réactif pour l'argent et quelques autres métaux ; il est surtout employé pour reconnaître la magnésie, avec laquelle il forme, en présence des sels ammoniacaux, un précipité cristallin très-caractéristique de phosphate ammoniac-magnésien. Quelquefois on se sert également du phosphate de soude pour précipiter les terres alcalines.

On purifie par cristallisation le phosphate de soude du commerce et on le dissout dans 10 fois son poids d'eau. Cette solution est convenable pour l'analyse quand l'ammoniaque n'y détermine aucun trouble, et que les précipités produits par le chlorure de baryum et le nitrate d'argent se dissolvent complètement et avec facilité dans l'acide nitrique dilué.

#### PHOSPHATE DE SOUDE ET D'AMMONIAQUE.



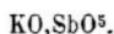
202. Ce sel, désigné sous le nom de *sel de phosphore*, est un réactif indispensable pour les essais au chalumeau.

On l'obtient en dissolvant à l'ébullition, 100 parties de phosphate de soude cristallisé et 16 parties de chlorhydrate d'ammoniaque, dans 35 parties d'eau. La solution étant filtrée encore chaude abandonne par le refroidissement le phosphate double sous forme de cristaux transparents ; le chlorure de sodium reste dans les eaux mères.

Pour avoir un produit entièrement exempt de chlore, il est préférable de dissoudre à chaud, 100 parties de phosphate de soude cristallisé et 32 parties de phosphate acide d'ammoniaque ( $\text{H}^3\text{N}, 3\text{HO}, \text{PO}^5$ ) dans 40 parties d'eau ; la liqueur étant neutralisée par l'ammoniaque cristallise par le refroidissement.

Ce sel s'effleurit à l'air et perd avec son eau de cristallisation une partie de son ammoniaque. Chauffé au chalumeau, il fond avec effervescence, dégage de l'ammoniaque, et finit par laisser une perle de métaphosphate de soude qui conserve sa limpidité à froid quand le sel est pur.

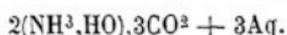
## ANTIMONIATE DE POTASSE.



203. L'acide antimonique formant avec la soude un composé très-peu soluble, on peut se servir de l'antimoniate de potasse pour précipiter la soude de ses solutions.

Voici comment on prépare ce réactif. On fait un mélange de 4 parties d'antimoine métallique du commerce et de 9 parties de nitrate de potasse ; on le projette par petites portions dans un creuset incandescent, et on le chauffe pendant quelque temps. On épuise par l'eau la masse refroidie, et on la mêle avec la moitié de son poids de carbonate de potasse sec ; ce mélange, introduit dans un creuset, est ensuite chauffé au rouge blanc pendant environ une demi-heure. Le produit ainsi obtenu est conservé dans un flacon. Pour l'usage, on fait digérer, à une douce chaleur, 1 partie du produit pulvérisé avec 20 parties d'eau, et, lorsque la liqueur est tout à fait refroidie, on la filtre (M. FREMY).

## CARBONATE D'AMMONIAQUE.



204. La solution aqueuse de ce sel sert à précipiter la plupart des métaux et les terres alcalines ; elle est également employée pour séparer la magnésie de ces dernières. Le carbonate d'ammoniaque solide sert à transformer, sous l'influence de la chaleur, les sulfates alcalins en sulfates neutres, le sulfate de zinc en oxyde, etc.

On préfère ce sel, dans beaucoup de cas, aux carbonates de soude et de potasse, parce qu'on peut toujours se débarrasser des sels ammoniacaux par la calcination.

Le sesquicarbonate purifié du commerce convient très-bien comme réactif ; il doit se volatiliser complètement quand on le chauffe sur une lame de platine, et la solution aqueuse, sursaturée par l'acide nitrique pur, ne doit précipiter, ni le nitrate d'argent, ni le nitrate de baryte, et ne pas se colorer par l'hydrogène sulfuré.

On dissout 1 partie de ce sel dans 4 parties d'eau, et l'on y ajoute 1 partie d'ammoniaque caustique.

## CARBONATE DE POTASSE.



205. Ce réactif, en dissolution dans l'eau, remplace souvent le carbonate d'ammoniaque. Il précipite à froid ou par l'ébullition toutes les bases, les alcalis exceptés.

Il sert à neutraliser les liqueurs qui contiennent un acide libre et à décomposer par l'ébullition plusieurs sels

insolubles dans l'eau et les acides ; dans ce dernier cas, l'acide du sel se porte sur la potasse et reste en dissolution, et la base combinée avec l'acide carbonique peut être dissoute par les acides. A l'état solide on les emploie pour désagréger par la fusion les combinaisons insolubles dans l'eau et dans les acides, telles que les sulfates terreux et les silicates. Un mélange d'un équivalent de carbonate de potasse avec un équivalent de carbonate de soude sec, étant plus fusible que chacun de ces sels pris isolément, convient encore mieux pour ces sortes d'attaques (voy. 88, p. 89).

Le carbonate de potasse du commerce n'est pas d'une pureté suffisante pour l'analyse. Il faut donc préparer soi-même ce réactif par la décomposition de la crème de tartre (bitartrate de potasse). Ce sel, pouvant contenir de la chaux et des phosphates, on le réduit en poudre, et on le met en digestion au bain-marie avec son poids d'eau aiguillée d'acide chlorhydrique, en remuant fréquemment le mélange. On jette ensuite la masse dans un entonnoir légèrement obstrué par un tampon d'amiante, et lorsqu'elle s'est égouttée, on l'arrose à plusieurs reprises avec de petites quantités d'eau froide jusqu'à ce que la liqueur de lavage, additionnée d'acide nitrique, ne soit plus troublée par le nitrate d'argent. Après avoir ainsi purifié le bitartrate de potasse, on le dessèche et on le mêle avec la moitié de son poids de nitrate de potasse pur. Le mélange parfaitement sec est projeté, par petites portions, dans un vase de fonte chauffé au rouge sombre. Après la déflagration de la totalité de la matière, on élève davantage la température et l'on continue la calcination jusqu'à ce qu'un fragment du produit, détaché des bords.

donne avec l'eau une solution parfaitement incolore. On reprend alors toute la masse par l'eau et l'on évapore la liqueur filtrée dans une capsule d'argent (ou, à défaut, dans une capsule de porcelaine) jusqu'à ce qu'elle se recouvre d'une croûte cristalline persistante. On laisse refroidir en agitant constamment avec une baguette de verre, on fait égoutter dans un entonnoir la masse cristalline et on la dessèche dans un vase d'argent. Les eaux-mères donnent, par l'évaporation, de nouvelles quantités de sel contenant souvent des traces de silice et d'alumine, mais susceptibles néanmoins d'être employées dans une foule de cas.

Le carbonate de potasse peut également être préparé au moyen du bicarbonate de potasse du commerce. Ce sel ne contient, en effet, que des traces de chlorure; pour le purifier, il faut le réduire en poudre, le mettre dans un entonnoir, et le laver à froid jusqu'à ce que les eaux de lavage, préalablement sursaturées par l'acide nitrique, ne soient plus troublées par le nitrate d'argent. Le résidu desséché, puis calciné, fournit immédiatement du carbonate de potasse pur (M. BÉCHAMP).

Le carbonate de potasse doit être tout à fait blanc. Sa solution, sursaturée par l'acide nitrique pur, ne doit être troublée, ni par le nitrate de baryte, ni par le nitrate d'argent; le sulfocyanure de potassium ne doit pas la colorer en rouge; mélangée avec un excès d'acide chlorhydrique et une goutte de molybdate d'ammoniaque, elle ne doit pas non plus se colorer en jaune par la chaleur. Enfin, on s'assure qu'elle ne contient pas de silice, en saturant une portion de la solution par l'acide chlorhydrique, évaporant à siccité et reprenant par l'eau : si le sel

est entièrement pur, il se dissout alors sans laisser aucune trace de résidu.

## CARBONATE DE SOUDE.

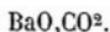


206. Ce sel sert aux mêmes usages que le carbonate de potasse et peut le remplacer dans la plupart des réactions. Il est facile de se procurer ce réactif dans un état de pureté suffisante à l'aide du bicarbonate de soude, qu'on trouve à très-bas prix dans le commerce. On jette ce sel dans un entonnoir légèrement obstrué par un tampon d'amiante ou de coton, et on le lave avec de l'eau ajoutée par petites portions, jusqu'à ce qu'un échantillon du liquide qui s'écoule, étant sursaturé par l'acide nitrique pur, ne soit troublé, ni par le nitrate d'argent, ni par le nitrate de baryte. On dessèche ensuite le sel, et on le transforme en carbonate neutre en le calcinant légèrement dans un creuset de platine ou d'argent. Pour l'usage, on dissout 1 partie de carbonate de soude dans 5 parties d'eau.

On s'assure de la pureté de ce réactif en le soumettant aux mêmes essais que le carbonate de potasse.

Sous le nom de *soude*, le carbonate de soude anhydre est un des réactifs le plus fréquemment employés dans les essais au chalumeau.

## CARBONATE DE BARYTE.

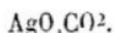


207. Le carbonate de baryte s'emploie pour précipiter de leurs dissolutions certaines bases faibles (les sesquioxides,  $\text{M}^2\text{O}^3$ , alumine, sesquioxides de fer, de chrome),

et les séparer d'autres bases plus puissantes (les protoxydes, MO, de zinc, de nickel, de cobalt, de manganèse). On l'obtient en mélangeant une solution de chlorure de baryum avec un excès de carbonate d'ammoniaque, et lavant avec soin le précipité à l'eau bouillante.

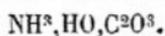
Le carbonate de baryte ne doit pas contenir des alcalis fixes. Pour s'en assurer, on dissout le sel dans l'acide chlorhydrique, et l'on y ajoute un excès d'acide sulfurique; quelques gouttes de la liqueur filtrée, évaporées sur une lame de platine, ne doivent pas laisser de résidu. Il faut surtout se tenir en garde contre la présence, très-fréquente, d'une petite quantité de chaux: la liqueur séparée du précipité de sulfate de baryte ne doit pas être troublée par l'oxalate d'ammoniaque.

#### CARBONATE D'ARGENT.



208. Le carbonate d'argent est substitué avec avantage au carbonate de baryte pour effectuer la séparation des bases faibles d'avec les bases puissantes; il est aussi employé simultanément avec le nitrate d'argent, pour séparer l'acide phosphorique d'avec les alcalis. On se procure aisément ce réactif en précipitant une solution de nitrate d'argent par un léger excès de carbonate de soude. Le précipité bien lavé à l'eau froide, par décantation ou sur un filtre, est desséché, dans un endroit obscur, sous une cloche et en présence d'acide sulfurique concentré. On le conserve pour l'usage dans un flacon de verre noir (G. CHANCEL).

## OXALATE D'AMMONIAQUE.



209. L'oxalate d'ammoniaque détermine dans les solutions neutres des sels de baryte, de strontiane, de chaux, de plomb, et de quelques autres bases, des précipités d'oxalates insolubles dans l'eau. En analyse, c'est le réactif par excellence de la chaux.

Pour l'obtenir, on dissout dans l'eau de l'acide oxalique du commerce et l'on sature par l'ammoniaque caustique ou par le carbonate d'ammoniaque; on filtre, s'il est nécessaire, et l'on évapore à cristallisation. Pour l'usage on fait une solution aqueuse du sel contenant 4 à 5 pour 100 d'oxalate d'ammoniaque.

Ce sel est pur lorsque sa solution n'est troublée, ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfhydrate d'ammoniaque, et qu'il ne laisse pas de résidu fixe par la calcination sur une lame de platine.

L'acide oxalique purifié par plusieurs cristallisations (voy. 149), remplace très-bien l'oxalate d'ammoniaque; il suffit de neutraliser sa solution aqueuse par l'ammoniaque au moment de s'en servir.

## ACÉTATE DE SOUDE.



210. On se sert de la solution de ce sel pour substituer l'acide acétique aux acides minéraux libres contenus dans une liqueur. Lorsqu'on ajoute de l'acétate de soude à une solution renfermant de l'acide sulfurique, nitrique ou chlorhydrique, il se fait du sulfate, du nitrate, ou du

chlorure de sodium, et l'acide acétique devient libre.

L'acétate de soude est employé pour découvrir les phosphates, ainsi que pour précipiter par l'hydrogène sulfuré le zinc et le fer de leurs dissolutions. Le sel du commerce est d'une pureté suffisante; on le dissout dans 10 fois son poids d'eau.

#### ACÉTATE DE BARYTE.



211. On l'emploie quelquefois pour précipiter l'acide sulfurique en présence des alcalis fixes, afin de transformer ensuite les bases en carbonates par la calcination. On l'obtient en traitant par l'acide acétique une solution de sulfure de baryum. Sa pureté se vérifie comme celle du chlorure de baryum (167).

#### ACÉTATE DE PROTOXYDE DE FER.



212. La solution de ce sel est un agent de réduction énergique. Elle sert à convertir en ammoniaque l'acide nitrique des nitrates, les dérivés hypoazotiques en dérivés amidés; à réduire et à précipiter l'argent, l'or, le platine de leurs dissolutions salines.

Ce réactif se prépare en faisant bouillir de l'acide acétique à 4 équivalents d'eau (acide pyroligneux du commerce) avec un excès de limaille de fer pur. Lorsque la réaction touche à sa fin, on bouche le ballon, et, après le dépôt complet de l'excédant de fer, on décante la liqueur dans une série de petits flacons, que l'on a soin de rem-

plier jusqu'au goulot et de boucher hermétiquement (M. BÉCHAMP).

## ACÉTATE DE PLOMB NEUTRE.



213. Ce réactif, connu sous le nom de *sel de Saturne*, est employé pour la recherche de plusieurs acides, et notamment des acides chromique, phosphorique et malique, avec lesquels il donne des précipités caractéristiques. Il sert en outre à découvrir les plus faibles traces d'hydrogène sulfuré. Il se trouve dans le commerce; on en dissout 1 partie dans 10 parties d'eau.

On peut fréquemment remplacer l'acétate par le *nitrate de plomb* (198).

Le *sous-acétate de plomb*,  $\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3, 3\text{PbO}$ , sert quelquefois pour l'extraction des matières végétales. Sa dissolution aqueuse doit bleuir le papier rouge de tournesol et former un précipité épais avec une solution de gomme arabique.

## SUCCINATE D'AMMONIAQUE.

214. La solution de ce sel est employée pour séparer le sesquioxyde de fer, d'avec les protoxydes de manganèse, de zinc, de nickel et de cobalt. On la prépare en saturant exactement par l'ammoniaque l'acide succinique pur et blanc du commerce.

Au lieu de succinate d'ammoniaque, on peut se servir de *benzoate* ou de *camphorate* d'ammoniaque.

**BIBORATE DE SOUDE.**

215. Désigné ordinairement sous le nom de borax, ce sel est d'un usage aussi fréquent que le carbonate de soude dans les essais par la voie sèche.

Il suffit de faire recristalliser le borax du commerce pour qu'il puisse être employé comme réactif; il convient de le chauffer dans un creuset de platine jusqu'à ce qu'il ne se boursoufle plus, afin de le priver de son eau de cristallisation, et de le pulvériser après le refroidissement.

Sa solution, préalablement acidifiée par l'acide nitrique, ne doit être précipitée, ni par les nitrates de baryte ou d'argent, ni par le carbonate de soude. Au chalumeau, sur le fil de platine, le borax pur donne une perle incolore et transparente tant à chaud qu'à froid.

**SILICATE DE POTASSE.**

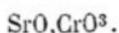
216. On se servait autrefois d'une solution de silicate de potasse (liqueur des cailloux), pour rechercher et doser l'acide phosphorique en présence de l'alumine; le nitrate acide de bismuth rend ce réactif superflu.

**CHROMATE DE POTASSE.**

217. Ce sel donne avec plusieurs solutions métalliques des précipités colorés très-caractéristiques; il sert particulièrement à reconnaître le plomb.

Le chromate de potasse neutre du commerce contient quelquefois du sulfate de potasse; aussi est-il préférable de se procurer du bichromate qui est très-pur: on dissout dans l'eau 100 parties de ce dernier sel, on y ajoute 47 parties de carbonate de potasse sec, et l'on évapore à cristallisation la dissolution devenue jaune. Pour l'usage on dissout 1 partie de chromate neutre dans 10 parties d'eau.

#### CHROMATE DE STRONTIANE.



218. On emploie ce réactif en solution pour distinguer la baryte de la strontiane.

On le prépare en précipitant une solution de nitrate de strontiane par du chromate de potasse. Le précipité, bien lavé, est introduit dans un flacon où on l'abandonne en contact avec de l'eau distillée.

#### MOLYBDATE D'AMMONIAQUE.

219. Ce corps est employé comme réactif de l'acide phosphorique; il permet de découvrir les plus faibles traces d'un phosphate.

On le prépare en grillant le sulfure de molybdène naturel, tant qu'il se dégage de l'acide sulfureux, et jusqu'à ce que la masse soit transformée en acide molybdique d'une manière à peu près complète. Cet acide, jaune à chaud, devient blanc par le refroidissement. On met alors le produit en digestion avec de l'ammoniaque caustique, puis on filtre la liqueur.

Avant de faire usage de cette solution, il faut la mé-

langer avec un excès d'acide chlorhydrique, de manière à redissoudre le précipité qui prend d'abord naissance, et la porter à l'ébullition. Elle doit alors rester incolore ; on ne pourrait guère l'employer si elle se colorait en jaune, car cette teinte serait l'indice d'un mélange d'acide phosphorique.

#### CHLORE.

220. Une solution aqueuse et saturée de gaz chlore est employée pour oxyder diverses substances ; elle sert en outre à découvrir, et à mettre en liberté, le brôme et l'iode dans les solutions des brômures et des iodures. Elle doit être conservée dans des flacons bien bouchés et à l'abri de la lumière.

Avant de faire usage de l'eau chlorée, il faut s'assurer qu'elle blanchit le papier de tournesol et décolore la solution d'indigo.

Le chlore gazeux et sec décompose à chaud un grand nombre de sulfures métalliques qu'il transforme en chlorures ; ceux-ci sont tantôt volatils sans décomposition, comme les chlorures d'étain, d'antimoine et d'arsenic, tantôt fixes, comme les chlorures alcalins, tantôt décomposables par la chaleur en chlore et en métal comme les chlorures d'or et de platine. On utilise, en analyse, ces différentes propriétés des chlorures comme moyen de dosage et de séparation.

On se sert aussi du chlore pour détruire les matières organiques contenues dans une liqueur, lorsqu'elles entravent l'analyse et empêchent certaines réactions de se manifester. Si la quantité des matières organiques est considérable, il est préférable, au lieu d'employer di-

rectement le chlore, de projeter à plusieurs reprises de petites quantités de chlorate de potasse dans la liqueur chaude, additionnée d'acide chlorhydrique.

Le *chlorure de chaux* peut, dans plusieurs cas, remplacer l'eau chlorée. Il est aussi employé pour reconnaître l'aniline.

#### BRÔME.

221. Le brôme, que le commerce livre aujourd'hui à un prix très-modéré, agit comme le chlore et peut souvent lui être substitué avec avantage. Ainsi, au lieu de faire passer un courant de chlore dans une liqueur, ou de la mélanger avec la solution de ce gaz, il est fort commode d'y ajouter à plusieurs reprises une ou deux gouttes de brôme et d'agiter jusqu'à ce qu'elle soit complètement peroxydée.

#### IODE.

222. Une solution aqueuse et saturée d'iode s'emploie pour découvrir l'amidon dans les matières végétales. Une solution d'iode dans l'alcool ou dans l'iodure de potassium peut être utilisée dans la recherche des alcalis végétaux, avec lesquels l'iode donne des composés insolubles dans l'eau.

#### LAMES DE ZINC, DE FER, DE CUIVRE.

223. On se sert d'une lame de zinc pour précipiter de leurs dissolutions l'étain et l'antimoine à l'état métallique.

Le fer bien décapé est très-utile pour la recherche du

cuivre, qu'il précipite à l'état métallique avec une couleur rouge.

Le cuivre sert uniquement à découvrir le mercure, qui se précipite à sa surface, dans les liqueurs acides, sous la forme d'une poudre grise, prenant l'éclat métallique par le frottement.

#### INDIGO.

224. La solution de l'indigo bleu dans l'acide sulfurique fumant, étendue de beaucoup d'eau, sert à reconnaître l'acide nitrique libre.

#### INFUSION DE NOIX DE GALLES.

225. Ce réactif s'emploie quelquefois pour découvrir dans une liqueur de très-petites quantités d'un sel de fer au maximum. Pour le préparer, on fait macérer, pendant 24 heures, 1 partie de noix de galles en poudre grossière dans 6 parties d'alcool, puis on décante et on exprime le résidu. Le liquide filtré est conservé pour l'usage dans un flacon bien bouché.

#### EMPOIS D'AMIDON.

225. L'amidon donne lieu, en présence de l'iode libre, à une coloration bleue dont la teinte est si intense, qu'elle peut servir à découvrir les traces les plus faibles de ce corps. L'empois qu'on emploie comme réactif doit avoir une consistance assez claire, presque liquide; on le prépare en broyant de l'amidon avec de l'eau et faisant bouillir le mélange en l'agitant constamment.

Toutefois, les amidons ordinaires, même les plus beaux,

contiennent ordinairement des traces de matière albuminoïde qui masquent la réaction de l'iode. Pour obtenir de l'*amidon sensible*, il faut faire bouillir l'empois, préparé comme à l'ordinaire avec son volume d'une lessive concentrée de potasse caustique. Lorsque l'empois est complètement liquéfié, on ajoute encore un volume d'eau, et, après avoir sursaturé par l'acide acétique, on précipite l'amidon par l'alcool. Le précipité d'amidon doit ensuite être lavé avec le plus grand soin, d'abord avec de l'alcool à 60 centièmes acidulé par quelques gouttes d'acide sulfurique, et, enfin, avec de l'alcool du même titre et pur. L'amidon est prêt pour l'usage lorsque tout l'alcool a été expulsé (M. BÉCHAMP).

## PAPIERS REACTIFS.

227. On emploie dans les laboratoires des bandes de papier teint au tournesol et au curcuma, pour reconnaître la présence des acides et des alcalis.

Pour préparer le papier de tournesol bleu, on réduit en poudre grossière les pains de tournesol du commerce ; on en fait, avec une petite quantité d'eau, une pâte qu'on enferme dans un linge roulé en forme de sac et qu'on fait tremper dans un vase contenant de l'eau bouillante (environ le décuple du poids du tournesol employé). On obtient ainsi une bouillie bleue dans laquelle on passe du papier à filtrer, qu'on suspend dans l'air pour le sécher, et qu'on découpe ensuite en bandes. Si l'on veut un papier très-sensible, il faut commencer par saturer, au moyen d'un acide, l'alcali libre que contient la teinture, et enlever l'excès de cet acide, qui colore alors le liquide

en rouge, en ajoutant de la liqueur bleue jusqu'à ce que la teinte rouge ait disparu (1).

Pour avoir du papier de tournesol rouge, on opère de même, après avoir ajouté à la bouillie bleue quelques gouttes d'acide acétique ou d'acide sulfurique dilué. Il faut avoir soin de n'y pas verser plus d'acide qu'il n'en faut pour rougir la liqueur, sans cela le papier réactif perd de sa sensibilité. On peut également obtenir un bon papier rouge, en passant une feuille de papier bleu dans de l'eau additionnée d'une goutte d'acide.

Le papier jaune de curcuma se prépare d'une manière semblable au moyen d'une infusion de racine de curcuma dans 6 fois son poids d'alcool faible. Ce papier brunit par les alcalis ; mais le papier de tournesol rougi, qui est bien plus sensible, le rend superflu.

Le papier imprégné d'une solution d'acétate de plomb sert à déceler l'hydrogène sulfuré.

On doit toujours avoir les papiers réactifs sous la main, en ayant soin, cependant, de les tenir enfermés dans des boîtes, ou dans des bocaux, pour qu'ils ne soient pas exposés aux vapeurs acides ou alcalines du laboratoire.

(1) Il est à remarquer que le papier de tournesol ne peut être employé comme réactif à la lumière artificielle, parce qu'alors il paraît toujours rouge, et ne permet d'apercevoir aucune réaction

---

# TROISIÈME PARTIE

## RÉACTIONS

228. Cette partie est consacrée aux réactions caractéristiques des substances les plus communes. Elle est divisée ainsi qu'il suit :

I. Caractères des bases.....	}	A. Bases minérales.
		B. Bases organiques.
II. Caractères des acides.....	}	A. Acides minéraux.
		B. Acides organiques.

A la suite des réactions on trouvera des indications sur l'état naturel de ces substances, ainsi que sur les principaux produits artificiels qui en dérivent.

### I

#### CARACTÈRES DES BASES.

##### A. *Bases minérales.*

229. On peut diviser les bases minérales, ou les métaux, en cinq groupes :

PREMIER GROUPE. — Métaux dont les solutions acides précipitent par l'hydrogène sulfuré, et dont les sulfures

sont solubles dans les sulfures alcalins. Il comprend : l'*or*, le *platine*, l'*étain*, l'*antimoine* et l'*arsenic*.

DEUXIÈME GROUPE. — Métaux dont les solutions acides précipitent par l'hydrogène sulfuré, et dont les sulfures sont insolubles dans les sulfures alcalins. Il comprend : le *plomb*, l'*argent*, le *mercure*, le *cadmium*, le *cuivre* et le *bismuth*.

TROISIÈME GROUPE. — Métaux dont les solutions acides ne précipitent pas par l'hydrogène sulfuré, mais qui précipitent par le sulfhydrate d'ammoniaque. Il comprend : le *nickel*, le *cobalt*, le *fer*, le *manganèse*, le *zinc*, l'*aluminium* et le *chrome*.

QUATRIÈME GROUPE. — Métaux dont les solutions ne précipitent ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfhydrate d'ammoniaque, mais qui précipitent par les carbonates alcalins. Il comprend : le *baryum*, le *strontium*, le *calcium* et le *magnésium*.

CINQUIÈME GROUPE. — Métaux dont les solutions ne précipitent ni par les sulfures ni par les carbonates alcalins. Il comprend : le *potassium*, le *sodium* et l'*ammonium*.

#### PREMIER GROUPE.

Métaux dont les solutions acides précipitent par l'hydrogène sulfuré et dont les sulfures sont solubles dans les sulfures alcalins :

*Or*, *platine*, *étain*, *antimoine*, *arsenic*.

#### OR.

230. L'or est un métal jaune, bien moins fusible que l'argent et le cuivre, d'une densité de 19,5; il ne s'oxyde pas par le grillage. Les acides chlorhydrique, nitrique

et sulfurique, isolément, ne l'attaquent pas ; mais il est aisément dissous, à l'état de trichlorure d'or ( $\text{AuCl}_3$ ), par l'eau régale, ainsi que par les divers mélanges qui engendrent du chlore.

Le protoxyde d'or ( $\text{AuO}$ ) est une poudre noire violette ; il a une grande tendance à se dédoubler en or et en peroxyde ( $\text{AuO}^3$ ). Celui-ci est une poudre brun noir ; son hydrate est rouge jaunâtre, de la couleur de l'hydrate ferrique.

Tous les composés d'or sont détruits par la chaleur rouge :

La dissolution de l'or dans l'eau régale peut être débarrassée de l'acide nitrique et de l'excédant d'acide chlorhydrique par l'évaporation. Pendant la concentration il se dépose ordinairement du protochlorure d'or, qui se dédouble en or métallique et en perchlorure neutre, lorsqu'on reprend le résidu par l'eau bouillante.

La solution du perchlorure d'or présente une réaction acide au papier de tournesol ; elle possède une couleur rouge jaunâtre plus ou moins intense suivant la concentration ; elle est d'un jaune pur quand elle contient de l'acide chlorhydrique libre.

Les *alcalis fixes* (potasse, soude, baryte) produisent dans la solution neutre de chlorure d'or, surtout à chaud, un précipité jaune rougeâtre d'oxyde d'or, peu soluble dans un excès de réactif ; mais la liqueur retient une grande partie de l'or sous forme d'aurate alcalin. Il ne se fait pas de précipité, si la liqueur contient de l'acide chlorhydrique libre.

L'*ammoniaque* produit dans les solutions concentrées un précipité jaune rougeâtre d'or fulminant (ammoniaure d'or).

Les *carbonates alcalins* agissent comme leurs alcalis respectifs.

L'*hydrogène sulfuré* et le *sulphydrate d'ammoniaque* donnent un précipité noir ou brun foncé de sulfure d'or, soluble dans un excès de sulphydrate d'ammoniaque persulfuré, surtout après addition de potasse caustique.

Le *ferrocyanure de potassium* produit une belle coloration d'un vert émeraude.

Le *nitrate d'argent* donne un précipité de chlorure d'argent et d'oxyde d'or, ce dernier étant insoluble dans l'acide nitrique devenu libre.

Les sels d'or sont aisément réductibles : le *sulfate de protoxyde de fer*, le *zinc métallique*, l'*acide oxalique*, l'*acide pyrogallique*, précipitent, surtout à chaud, de l'or métallique sous la forme d'une poudre brune.

Le *protochlorure d'étain*, ou mieux un mélange de protochlorure et de bichlorure, produit dans la solution concentrée de chlorure d'or un précipité brun rougeâtre, connu sous le nom de pourpre de Cassius ; une solution étendue n'est pas précipitée, mais seulement colorée en rouge brun.

On donne à cette réaction beaucoup de netteté et une extrême sensibilité en ajoutant à la solution d'or, d'abord quelques gouttes d'un mélange contenant environ quinze parties de bichlorure et seulement une partie de protochlorure d'étain, et ensuite un corps réducteur tel que le sulfate de protoxyde de fer, l'acide sulfureux, le nitrite de potasse, etc. L'addition du réducteur produit immédiatement une coloration rouge très-intense, et il se forme bientôt un précipité d'une magnifique couleur pourpre, qui se rassemble facilement et laisse la liqueur

tout à fait incolore. Cette réaction permet de signaler avec certitude la présence de l'or dans une liqueur qui n'en contient que  $1/50000$  (G. CHANCEL et DIACON).

Sont caractéristiques pour les sels d'or : les réactions du sulfate de protoxyde de fer, de l'acide oxalique, et surtout celle des chlorures d'étain provoquée par les corps réducteurs.

231. L'or se trouve dans la nature, soit à l'état natif, soit allié à l'argent, au palladium, au rhodium ou au tellure. Il est le plus souvent disséminé dans d'autres gîtes métallifères, principalement dans le minerai d'argent ou dans les matières terreuses qui les accompagnent. Il se trouve surtout en quantité considérable dans certains terrains d'alluvion du Brésil, du Chili, de la Californie, etc.

La solution de l'or dans l'eau régale (trichlorure d'or) est le produit avec lequel on se procure les autres combinaisons de ce métal.

### PLATINE.

232. Le platine est un métal blanc, brillant, ou, en poudre, gris et sans éclat. Il est infusible à la chaleur de nos fourneaux. Sa densité est de 21,5. Il est insoluble dans les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique, même bouillants ; mais l'eau régale le dissout aisément en le transformant en bichlorure de platine ( $\text{PtCl}_2$ ).

Le bioxyde de platine ( $\text{PtO}_2$ ), à l'état d'hydrate, est d'un brun rougeâtre.

La dissolution du platine dans l'eau régale est d'un rouge foncé ; elle donne, par l'évaporation, une masse

brun rouge, déliquescente, de bichlorure de platine, ( $\text{PtCl}_2$ ). La solution de chlorure de platine neutre rougit le tournesol.

La *chaleur* rouge décompose aisément tous les sels de platine.

La *potasse* et l'*ammoniaque*, ainsi que les sels de potasse et d'ammoniaque, déterminent dans la solution de bichlorure de platine un précipité cristallin de chloroplatinate de potasse ( $\text{KCl}, \text{PtCl}_2$ ), ou d'ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{PtCl}_2$ ), d'une belle couleur jaune. Ce précipité est très-peu soluble dans l'eau et dans les acides, mais il se dissout à chaud dans un excès de potasse ou d'ammoniaque. Il est presque insoluble dans les liqueurs alcooliques. Le précipité produit par l'ammoniaque donne par la calcination du platine pur.

La *soude* et les sels de soude ne précipitent pas à froid les sels de platine ; mais, à l'ébullition, il se dépose un oxyde double, brun jaunâtre, de platine et de soude.

L'*hydrogène sulfuré* produit, dans les solutions acides ou neutres, surtout à chaud, un précipité brun noir de sulfure de platine ( $\text{PtS}_2$ ), soluble dans un grand excès de potasse, ou de sulfure alcalin (surtout persulfuré), insoluble dans les acides nitrique et chlorhydrique, fort soluble dans l'eau régale. La précipitation par l'hydrogène sulfuré est incomplète dans les solutions alcalines.

Le *sulphhydrate d'ammoniaque* produit le même précipité que l'hydrogène sulfuré ; le précipité se redissout, mais difficilement, dans un excès de sulphhydrate d'ammoniaque.

Le *ferrocyanure de potassium* donne un précipité jaune de chloroplatinate de potasse.

Le *nitrate d'argent* précipite le bichlorure de platine

en jaune clair; le précipité contient tout le platine de la dissolution.

Le *nitrate de protoxyde de mercure* donne un précipité rouge brique.

Les sels de platine se réduisent plus difficilement à l'état métallique que les sels d'or. Le *protochlorure d'étain* colore le bichlorure de platine en brun foncé, sans donner de précipité, le bichlorure de platine passant à l'état de protochlorure (PtCl). L'*acide oxalique* et le *protochlorure de fer* n'agissent pas sur la solution de bichlorure de platine, mais le *formiate de soude* et le *sulfate de protoxyde de fer* réduisent complètement le platine à l'ébullition.

Le *zinc* produit également un précipité de platine métallique.

Sont caractéristiques pour les sels de platine : les réactions de la potasse et de l'ammoniaque en présence de l'acide chlorhydrique (ou, ce qui revient au même, les réactions du chlorure de potassium ou d'ammonium).

233. Le platine n'a été trouvé jusqu'à présent qu'à l'état d'alliage avec l'osmium, le rhodium, le palladium, l'iridium et le fer, dans des sables, ou des terrains d'alluvion. On l'y rencontre ordinairement en paillettes ou en grains irréguliers, le plus souvent aplatis. On le tire généralement de la Sibérie et de la république de Colombie.

On prépare les combinaisons platiniques à l'aide de la dissolution du métal dans l'eau régale.

### ÉTAIN.

234. L'étain est un métal blanc et mou, fusible à 230 degrés, et d'une densité de 7,3. Il s'oxyde par le grill-

lage. L'acide chlorhydrique le dissout à chaud, avec dégagement de gaz hydrogène, en produisant du protochlorure; l'acide nitrique le convertit en bioxyde sans le dissoudre; l'eau régale le dissout aisément en le transformant en bichlorure; l'acide sulfurique concentré et bouillant le transforme en sulfate de bioxyde, avec dégagement de gaz sulfureux et de soufre.

L'oxyde stanneux, ou protoxyde d'étain ( $\text{SnO}$ ), est une poudre noire ou brun noir; l'hydrate est blanc. La calcination le convertit en oxyde stannique ou bioxyde d'étain ( $\text{SnO}^2$ ) blanc, insoluble dans les acides.

La solution des sels d'étain est incolore. Les sels neutres rougissent le tournesol.

Les sels d'étain se décomposent à la *chaleur* rouge.

Au *chaleur*, sur le charbon, dans la flamme intérieure, avec du carbonate de soude et un peu de borax, ou avec un mélange de carbonate de soude et de cyanure de potassium, ils donnent des globules métalliques d'étain, sans que le charbon se recouvre d'aucun enduit. Cette réaction est caractéristique.

**235. Sels d'étain au minimum ou de protoxyde.** — La *potasse* donne un précipité blanc d'hydrate de protoxyde, soluble dans un excès de potasse. Si l'on fait bouillir cette solution, il se produit un précipité noir ou noir brunâtre d'étain métallique, quelquefois cristallin, le protoxyde passant à l'état de bioxyde ou acide stannique qui reste en dissolution :  $2\text{SnO} = \text{SnO}^2 + \text{Sn}$ .

L'*ammoniaque* et les *carbonates alcalins* précipitent également en blanc, mais le précipité ne se redissout pas dans un excès de réactif.

L'*hydrogène sulfuré* produit dans les solutions neutres ou acides un précipité brun foncé de protosulfure ( $\text{SnS}$ ), soluble dans la potasse, dans les sulfures alcalins persulfurés, ainsi que dans l'acide chlorhydrique bouillant; l'acide nitrique bouillant convertit ce précipité en bioxyde d'étain insoluble.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* donne le même précipité brun de protosulfure ( $\text{SnS}$ ), insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque incolore et pur, mais très-soluble dans ce réactif lorsqu'il est jaune, c'est-à-dire chargé de soufre; l'acide chlorhydrique précipite de cette solution du bisulfure d'étain jaune ( $\text{SnS}^2$ ) mêlé de soufre.

Le *ferrocyanure de potassium* forme un précipité blanc gélatineux.

L'*iodure de potassium* produit un précipité caséux jaunâtre qui devient ensuite rouge.

Le *cyanure de potassium* donne un précipité blanc insoluble dans un excès.

Le *carbonate de baryte* précipite complètement l'étain, même à froid, sous forme d'hydrate de protoxyde.

Au contact de l'air, les sels d'étain au minimum absorbent l'*oxygène* et se transforment peu à peu en sels au maximum. C'est aussi en vertu d'une semblable fixation d'oxygène qu'ils réduisent les *sels de cuivre, de fer et de mercure*, et qu'ils les transforment en sels au minimum; les sels de mercure peuvent même être réduits à l'état métallique. Avec les dissolutions d'*or*, les sels d'étain au minimum donnent également de l'*or* métallique. (*Voy.*, plus haut, 230, les réactions de l'*or*).

Lorsqu'on place une lame de *zinc* dans la solution d'un sel d'étain au minimum, il s'y dépose promptement

ment une masse grise et spongieuse d'étain métallique.

La réaction avec les sels d'or est caractéristique pour les sels de protoxyde d'étain.

**236. Sels d'étain au maximum ou de bioxyde.** — La potasse, l'ammoniaque et les carbonates alcalins déterminent, dans la solution de ces sels, un précipité gélatineux d'hydrate de bioxyde, fort soluble dans un excès de potasse, moins soluble dans l'ammoniaque, et encore moins soluble dans les carbonates alcalins; le précipité se dissout aussi fort aisément dans les acides. Une fois calciné, il ne se redissout plus, ni dans les alcalis, ni dans les acides; il présente alors les mêmes caractères que le bioxyde que l'on obtient en oxydant l'étain métallique par l'acide nitrique. Pour le rendre soluble, il faut le faire fondre avec un carbonate alcalin.

L'hydrogène sulfuré produit dans les solutions neutres ou acides des sels d'étain au maximum, surtout à chaud, un précipité jaune de bisulfure; il ne précipite pas les solutions alcalines. Le bisulfure d'étain se dissout difficilement dans l'ammoniaque caustique ou carbonatée, mais il se dissout aisément dans la potasse caustique et dans les sulfures alcalins, ainsi que dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant; l'acide nitrique le convertit en bioxyde d'étain insoluble.

Le sulfhydrate d'ammoniaque précipite du bisulfure jaune, aisément soluble dans un excès de réactif.

Le ferrocyanure de potassium donne un précipité blanc gélatineux.

Le zinc se comporte avec les solutions d'étain au maximum, exemptes d'acide nitrique, comme avec les solu-

tions des sels au minimum. Dans le cas où les solutions de bioxyde renferment de l'acide nitrique, il se dépose sur le zinc de l'hydrate blanc, ou un mélange grisâtre d'hydrate et de métal.

La réaction avec le sulfure d'hydrogène est caractéristique pour les sels d'étain au maximum.

237. Le minerai d'où l'on extrait l'étain est la *cassitérite* ou bioxyde d'étain; il se rencontre en masses ordinairement brunes et cristallisées, dans les terrains de cristallisation. Les mines d'étain de Cornouailles, en Angleterre, sont surtout renommées.

Parmi les combinaisons artificielles, le *sel d'étain*, ou protochlorure, a surtout de l'importance, par son emploi dans les fabriques d'indiennes, comme mordant. Moins altérable que la plupart des autres métaux par l'air et les différents liquides, l'étain métallique sert à confectionner une foule d'ustensiles pour l'usage domestique. Il entre dans la composition de plusieurs alliages : la soudure des plombiers est composée de 1 partie d'étain et 2 parties de plomb; la soudure pour le fer-blanc renferme 1 partie d'étain pour 7 parties de plomb.

### ANTIMOINE.

238. L'antimoine est un métal blanc bleuâtre, d'une texture feuilletée, cassant et aisé à réduire en poudre; il fond à 432 degrés et présente une densité de 6,7. Lorsqu'on le grille à l'air, il répand des fumées d'oxyde d'antimoine qui se déposent sur les corps à l'état d'aiguilles brillantes. L'acide chlorhydrique bouillant ne l'attaque pas; l'acide nitrique l'oxyde aisément, mais sans

le dissoudre ; l'eau régale le dissout aisément à chaud.

L'oxyde d'antimoine ( $SbO^3$ ) est blanc, insoluble dans l'acide nitrique, mais soluble dans les acides chlorhydrique et tartrique ; il déplace l'acide carbonique quand on le fait fondre avec les carbonates alcalins. Il se dissout à chaud dans le bitartrate de potasse, et la solution donne, par la concentration, des cristaux d'émétique (tartrate d'antimoine et de potasse).

Les sels d'antimoine donnent des solutions incolores ; ils sont vomitifs et vénéneux. Les sels neutres rougissent le tournesol. Lorsqu'on ajoute beaucoup d'eau à leur solution concentrée, elle précipite un sous-sel blanc, soluble dans l'acide tartrique. Cette solubilité distingue les sels d'antimoine des sels de bismuth.

La *chaleur* rouge décompose les sels d'antimoine en partie ; toutefois le chlorure et le bromure sont volatils sans décomposition.

Au *chaleur* rouge, sur le charbon, dans la flamme intérieure, avec du carbonate de soude ou du cyanure de potassium, les sels d'antimoine donnent des grains cassants d'antimoine métallique, en même temps qu'il se développe des vapeurs blanches d'oxyde, même après qu'on a retiré l'essai du feu ; une partie de ces vapeurs se dépose sur le charbon sous forme d'enduit blanc ou d'aiguilles déliées.

La *potasse*, l'*ammoniaque* et les *carbonates alcalins* produisent dans la solution des sels d'antimoine simples un précipité blanc, volumineux, fort soluble dans la potasse, insoluble dans l'ammoniaque, soluble à chaud dans les carbonates alcalins.

L'*hydrogène sulfuré* précipite fort incomplètement les

sels d'antimoine neutres ou alcalins ; mais il les précipite entièrement, dans les solutions acides, sous la forme de sulfure d'antimoine ( $SbS^3$ ) de couleur orangée, aisément soluble dans la potasse et dans les sulfures alcalins, surtout persulfurés. Ce précipité se dissout également dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Le *ferrocyanure de potassium* précipite en blanc les sels d'antimoine.

Le *cyanure de potassium* donne un précipité blanc, insoluble dans un excès.

Le *carbonate de baryte* ne précipite qu'incomplètement l'antimoine de ses solutions.

Le *nitrate d'argent* produit, dans la solution de chlorure d'antimoine, un précipité blanc de chlorure d'argent et d'acide antimonieux. Si l'on traite ce précipité par l'ammoniaque, on dissout le chlorure d'argent, et l'acide antimonieux reste pour résidu.

Une lame de *zinc* précipite l'antimoine de ses dissolutions sous la forme d'une poudre noire.

Il importe de remarquer, que la plupart des réactions de l'antimoine sont masquées par l'acide tartrique et par les tartrates, que l'on ajoute souvent aux solutions de ce métal pour les empêcher de précipiter par l'eau. Toutefois, l'hydrogène sulfuré précipite complètement l'antimoine en présence de l'acide tartrique, surtout si la liqueur contient un peu d'acide chlorhydrique libre.

Lorsqu'on dégage du gaz hydrogène avec du *zinc* et de l'*acide sulfurique*, au sein d'un liquide renfermant de l'antimoine, il se produit en même temps de l'hydrogène antimonié qui brûle avec une flamme bleuâtre, en ré-

pendant des fumées blanches d'oxyde antimonique. Si l'on fait cette opération dans un *appareil de Marsh* (240), on obtient des taches et un anneau métalliques qui présentent les caractères suivants :

Les taches sont noires, mates et sans éclat. Si l'on évapore par-dessus de l'*acide nitrique*, et qu'on reprenne par l'eau, on obtient un résidu blanc d'oxyde d'antimoine, et la liqueur ne précipite pas par le *nitrate d'argent*; si l'on évapore par-dessus quelques gouttes de *sulphhydrate d'ammoniaque*, elles se transforment en un sulfure orangé, lequel, sous l'influence d'une très-douce chaleur, disparaît promptement après l'addition d'une goutte d'*acide chlorhydrique*; si l'on met les taches en contact avec une dissolution d'*hypochlorite de soude* (chlorure de soude obtenu en faisant passer du chlore dans une solution de carbonate de soude), elles ne s'altèrent pas.

L'anneau métallique est brillant comme de l'argent. Lorsqu'on le chauffe à la lampe dans un courant d'hydrogène, on ne peut pas le déplacer comme l'anneau d'arsenic. Lorsqu'on grille l'anneau d'antimoine, il s'oxyde en répandant des vapeurs sans odeur; avec l'*acide nitrique* il se comporte comme les taches. Si l'on chauffe à la lampe l'anneau pendant qu'on y fait passer du gaz *hydrogène sulfuré* sec, le métal se convertit en un sulfure plus ou moins orangé, et même presque noir quand il est en quantité un peu forte. Ce sulfure est insoluble dans l'ammoniaque caustique; mais si l'on y fait passer à froid du gaz *chlorhydrique* sec, il disparaît très-promptement, le sulfure d'antimoine se transformant ainsi en un chlorure volatil ( $\text{SbCl}^3$ ), qui, recueilli dans l'eau, donne ensuite par le sulfure d'hydrogène

le précipité orangé, caractéristique pour l'antimoine.

Sont caractéristiques pour les sels d'antimoine : la réaction avec l'hydrogène sulfuré, la décomposition des sels neutres par l'eau, et la solubilité, dans l'acide tartrique, du précipité produit par l'eau.

239. Parmi les composés naturels de l'antimoine, la *stibine* ou *antimoine sulfuré* est le seul qui soit assez abondant pour servir à l'extraction de ce métal; il se présente en aiguilles, plus ou moins volumineuses, d'un gris de plomb, fusibles à la simple flamme d'une bougie, et constitue des filons dans le granit ou dans les roches qui s'y rattachent. Nous en avons en France dans l'Ardèche, le Gard, la Lozère, etc. Le sulfure d'antimoine se trouve quelquefois combiné avec d'autres sulfures, par exemple, dans l'*argent noir* et l'*argent rouge*, dans le *cuivre gris* (sulfure d'antimoine, de plomb et de cuivre, etc.). L'arsenic remplace quelquefois l'antimoine dans ces combinaisons.

La médecine fait usage de plusieurs combinaisons antimoniales : sous ce rapport, il faut surtout nommer l'*émétique*, tartrate de potasse et d'antimoine, et le *kermès*, combinaison d'oxyde et de sulfure d'antimoine. Le *beurre d'antimoine* ou chlorure d'antimoine, est un caustique très-violent dont les médecins se servent pour cautériser certaines plaies; on l'emploie également dans les arts, pour bronzer les métaux, notamment le fer. La *poudre d'Algaroth*, combinaison d'oxyde et de chlorure d'antimoine, a été longtemps employée comme médicament purgatif et émétique.

L'antimoine métallique entre dans la composition de plusieurs alliages : il sert à durcir l'étain qu'on veut con-

vertir en couverts, ou le plomb avec lequel on fabrique les caractères d'imprimerie.

### ARSENIC.

240. L'arsenic métallique est noir ou d'un gris d'acier, cassant, aisé à réduire en poudre, d'une densité de 5,8. En vase clos, il se sublime par la chaleur, sans fondre, en croûtes cristallines; grillé à l'air, il exhale des vapeurs blanches d'acide arsénieux en répandant une odeur alliagée. Il ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique; mais l'acide nitrique le dissout en le transformant, suivant son état de concentration, en acide arsénieux ( $\text{AsO}^3$ ) ou en acide arsénique ( $\text{AsO}^5$ ).

Dans plusieurs combinaisons (par exemple, dans l'émetique), ces deux acides peuvent remplacer l'oxyde d'antimoine et jouer le rôle de base.

Lorsqu'on dégage du gaz hydrogène avec du zinc et de l'acide sulfurique, au sein d'un liquide arsenical, il se développe en même temps de l'hydrogène arsénié qui est aisément décomposé par la chaleur en hydrogène et en arsenic métallique. Lorsqu'on fait cette réaction dans l'appareil de Marsh, l'arsenic se dépose sous forme de taches noires sur les corps froids qu'on tient contre la flamme de l'hydrogène arsénié en combustion; de même, il se dépose à l'état d'un anneau métallique, si l'on décompose l'hydrogène arsénié, en lui faisant traverser un tube de verre, chauffé au rouge (1).

Les taches et l'anneau d'arsenic diffèrent par leurs

(1) Voyez l'appareil de Marsh dans la 5<sup>e</sup> partie, *Recherches de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement*.

caractères de ceux qu'on obtient avec l'antimoine.

Les taches d'arsenic sont d'un noir brunâtre, très-brillantes; si l'on évapore par-dessus quelques gouttes d'*acide nitrique*, et qu'on reprenne par l'eau, on obtient une solution qui précipite par le *nitrate d'argent* en rouge brun; si l'on évapore par-dessus quelques gouttes de *sulphhydrate d'ammoniaque*, elles se transforment en un sulfure jaune, soluble dans l'ammoniaque, et qui ne disparaît pas sous l'influence d'une douce chaleur, après l'addition d'une goutte d'acide chlorhydrique; si l'on met les taches en contact avec une dissolution d'*hypochlorite de soude*, elles disparaissent instantanément.

L'anneau d'arsenic est plus foncé et d'un blanc moins argentin que l'anneau d'antimoine. Lorsqu'on le chauffe à la lampe, dans un courant de gaz hydrogène ou carbonique, on peut le déplacer aisément d'un point du tube à l'autre. Lorsqu'on *grille* l'anneau d'arsenic, après avoir coupé la partie du tube où il est déposé, il s'oxyde en répandant une odeur alliagée; l'acide arsénieux se dépose, à une petite distance de la partie chauffée du tube, sous la forme d'un enduit cristallin. Avec l'*acide nitrique*, l'anneau se comporte comme les taches. Si l'on chauffe l'anneau à la lampe, pendant qu'on y fait passer du gaz *hydrogène sulfuré sec*, le métal se convertit en un sulfure jaune, beaucoup plus volatil que le sulfure d'antimoine, et entièrement soluble dans l'ammoniaque; si l'on fait passer à froid du gaz *chlorhydrique sec*, sur ce sulfure d'arsenic, celui-ci reste entièrement intact.

La manière dont les combinaisons arsenicales se comportent au chalumeau est caractéristique pour ces composés. (Voy., plus loin, les réactions des acides de l'arsenic).

241. L'arsenic se rencontre dans la nature sous plusieurs formes.

L'*arsenic natif* se présente en masses noires, d'un éclat métallique, qui accompagnent l'argent sulfuré, l'argent rouge, le cobalt gris, et le nickel arsenical.

Le *réalgar* ou *arsenic sulfuré rouge* ( $\text{AsS}^2$ ) se trouve en beaux cristaux rouges, particulièrement en Transylvanie et dans le Hartz.

L'*orpiment* ou *arsenic sulfuré jaune* ( $\text{AsS}^3$ ) forme des masses jaunes cristallines et fibreuses, dans certaines mines de Hongrie et de Saxe.

La *pharmacolite* ou *chaux arséniatée* ( $\text{AsO}^5, 2\text{CaO}, \text{HO} + 5\text{Aq}$ ) se rencontre en houppes blanches et soyeuses, dans le Hartz et en Bohême, et provient de la décomposition d'autres mines arsenicales.

Le *mispickel* ou *fer arsenical* est une combinaison d'arsenic, de soufre et de fer ( $\text{AsSFe}$ ) qu'on rencontre en cristaux grisâtres, d'un éclat métallique, dans les mines d'étain et de cuivre.

Le *fer arséniaté* est un arséniate de fer hydraté qu'on trouve en cristaux verts et brillants dans les filons d'étain de Cornouailles.

L'*arsénio-sidérite* est un arséniate hydraté à base de fer et de chaux qu'on rencontre en masses concrétionnées fibreuses, couleur d'ocre, dans le gîte de manganèse de la Romanèche, près de Mâcon.

Le *cobalt arsenical* ( $\text{AsCo}^2$ ) est un minéral d'un gris d'acier, ayant l'éclat métallique, et souvent cristallisé en cubes; il constitue généralement des filons dans les terrains anciens et dans les terrains de transition à Sainte-Marie-aux-Mines, à Allemont, à Schneeberg en Saxe, etc.

Le *cobalt gris* est un arsénio-sulfure de cobalt ( $\text{AsCo}^2\text{S}^2$ ) qui ressemble beaucoup au minéral précédent.

Le *nickel arsenical* ou *kupfernickel* ( $\text{AsNi}^2$ ) se rencontre en masses amorphes, d'un rouge cuivreux, en Saxe, à Allemont, en Dauphiné, en Cornouailles, etc.

Le *plomb arséniaté* ( $3[\text{AsO}^5, 3\text{PbO} + ]\text{PbCl}$ ) forme des cristaux jaune verdâtre, semblables au plomb phosphaté ; il renferme ordinairement un peu d'acide phosphorique.

Dans les laboratoires de chimie, on emploie, en général, l'acide arsénieux pour la préparation des différentes combinaisons arsenicales. Le *vert de Schweinfurt*, dont on fait usage en peinture, est une combinaison d'arsénite et d'acétate de cuivre.

#### DEUXIÈME GROUPE.

Métaux dont les solutions acides précipitent par l'hydrogène sulfuré et dont les sulfures sont insolubles dans les sulfures alcalins.

*Plomb, argent, mercure, cadmium, cuivre, bismuth.*

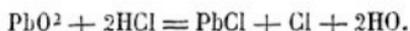
#### PLOMB

242. Le plomb est un métal gris, très-mou, fusible à 325 degrés, d'une densité de 11,4. L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique concentré et bouillant ne l'attaquent presque pas, mais l'acide nitrique l'oxyde et le dissout aisément. Il s'oxyde par le grillage à l'air.

L'oxyde de plomb ( $\text{PbO}$ ) est jaune à l'état de pureté ; il devient d'un rouge foncé quand on le calcine, mais il reprend, par le refroidissement, sa couleur jaune. La cha-

leur rouge le fait fondre. L'hydrate de plomb ( $\text{PbO},\text{HO}$ ) est blanc.

Le bioxyde de plomb ( $\text{PbO}^2$ ) est couleur puce, et se convertit à chaud, par l'acide chlorhydrique, en chlorure, avec dégagement de chlore :



Le minium, combinaison de bioxyde et d'oxyde plombiques ( $\text{PbO}^2, 2\text{PbO}$ ) est une poudre rouge, que l'acide nitrique convertit en bioxyde puce, en dissolvant de l'oxyde. Une forte chaleur transforme le bioxyde et le minium en oxyde, avec dégagement d'oxygène.

Les sels de plomb sont incolores (à moins d'être formés par un acide coloré), d'une saveur sucrée et astringente. Les sels neutres et solubles rougissent le tournesol.

La plupart des sels de plomb se décomposent à la *chaleur* rouge.

Au *chalumeau*, sur le charbon et avec du carbonate de soude, les sels de plomb donnent des globules métalliques, mous et malléables, en même temps qu'un enduit jaune.

La *potasse* produit, dans les sels de plomb, un précipité blanc d'hydrate de plomb, soluble dans un excès de potasse.

L'*ammoniaque* donne un précipité blanc de sous-sel, insoluble dans un excès d'ammoniaque ; toutefois, elle ne précipite pas l'acétate de plomb, le sous-acétate de plomb étant soluble dans l'eau.

Les *carbonates alcalins* donnent un précipité blanc de carbonate de plomb, presque insoluble dans un excès de

carbonate alcalin, mais soluble dans la potasse caustique, surtout à chaud.

L'*hydrogène sulfuré* et le *sulphhydrate d'ammoniaque* produisent un précipité noir de sulfure de plomb (PbS) insoluble dans les acides étendus, les alcalis et les sulfures alcalins. L'acide nitrique concentré et bouillant dissout ce précipité en le transformant en nitrate de plomb et en soufre; si l'on maintient l'ébullition, le soufre s'oxyde et passe à l'état d'acide sulfurique qui précipite le nitrate de plomb, nouvellement formé. Lorsqu'on traite par le sulfure d'hydrogène une solution plombique contenant beaucoup d'acide chlorhydrique, il se produit d'abord un précipité semblable à du sulfure d'antimoine, et qui ne devient noir que par l'action d'un grand excès d'hydrogène sulfuré.

L'*acide sulfurique* et les *sulfates solubles* donnent un précipité blanc de sulfate de plomb, peu soluble dans l'acide nitrique dilué, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, et fort soluble dans le tartrate d'ammoniaque, ainsi que dans l'hyposulfite de soude.

Lorsque les liqueurs sont très-étendues et fort acides, la précipitation des sels de plomb par l'acide sulfurique ne se fait pas toujours immédiatement. Dans tous les cas, il convient d'employer un excès d'acide sulfurique, le sulfate de plomb étant beaucoup moins soluble dans l'acide sulfurique que dans l'eau pure. La présence des sels ammoniacaux, surtout du sulfate d'ammoniaque, peut empêcher en partie, et même entièrement, la précipitation des sels de plomb par l'acide sulfurique.

L'*acide chlorhydrique* et les *chlorures solubles* produisent un précipité blanc et cristallin de chlorure de plomb

(PbCl), insoluble dans l'ammoniaque, soluble dans l'eau bouillante.

L'*acide oxalique* produit un précipité blanc d'oxalate de plomb, complètement insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide nitrique, dans la potasse caustique, et même dans l'oxalate d'ammoniaque.

L'*iodure de potassium* donne un précipité jaune d'iodure de plomb (PbI), soluble dans un grand excès du précipitant; la potasse caustique le dissout également.

Le *cyanure de potassium* produit un précipité blanc insoluble dans un excès.

Le *ferrocyanure de potassium* précipite en blanc les solutions de plomb.

Le *phosphate de soude* donne un précipité blanc de phosphate triplombique, insoluble dans l'acide acétique, mais soluble dans la potasse et dans l'acide nitrique.

Le *chromate de potasse* donne un précipité jaune de chromate de plomb ( $\text{CrO}_3, \text{PbO}$ ), soluble dans la potasse caustique, peu soluble dans l'acide nitrique dilué, et insoluble dans l'hyposulfite de soude.

Lorsqu'on place une lame de *zinc* dans la solution d'un sel de plomb, elle le réduit à l'état de paillettes métalliques brillantes (arbre de Saturne).

Sont caractéristiques pour les sels de plomb : les réactions de l'acide sulfurique, de l'hydrogène sulfuré, et de l'acide chlorhydrique.

243. Le minéral de plomb le plus important, c'est la *galène* ou plomb sulfuré (PbS), qui fournit la plus grande partie du plomb du commerce; il forme des masses lamelleuses, d'un gris métallique, très-brillant, qui con-

stituent des filons, dans les terrains de transition du Hartz, de l'Erzgebirge, de la Bretagne, etc.

Plus rarement, le plomb se rencontre à l'état de carbonate, de sulfate (*anglésite*), de phosphate, d'arséniate, et de chromate.

Comme produits industriels il faut citer : la *litharge* ou *massicot* (oxyde de plomb), le *minium* (combinaison d'oxyde et de bioxyde), la *céruse* (sous-carbonate), le *sel de Saturne* (acétate), le *jaune de chrome* (chromate).

### ARGENT.

244. L'argent est un métal blanc, plus fusible que l'or, d'une densité de 10,5; il ne s'oxyde point par la calcination; toutefois, le métal fondu absorbe une certaine quantité d'oxygène qui s'en dégage de nouveau par le refroidissement. L'acide chlorhydrique bouillant l'attaque à peine; l'acide nitrique l'oxyde et le dissout aisément, avec dégagement de vapeurs rutilantes; l'acide sulfurique concentré le convertit à chaud en sulfate d'argent, avec dégagement de gaz sulfureux.

L'oxyde d'argent ( $\text{AgO}$ ) est une poudre brune qui noircit à la lumière; on n'en connaît point l'hydrate.

Les sels d'argent donnent des solutions incolores (à moins d'être formés par un acide coloré), d'une saveur métallique, et sans action sur les papiers colorés. Ils noircissent, lorsqu'ils sont exposés à la lumière.

Ils se décomposent, pour la plupart, à la *chaleur* rouge, en laissant de l'argent métallique.

Au *chalumeau*, dans la flamme intérieure, les sels d'argent mêlés avec du carbonate de soude, donnent de petits

grains blancs, brillants et malléables, sans qu'il se dépose sur le charbon aucun enduit.

La *potasse* produit dans la solution des sels d'argent un précipité brun clair d'oxyde d'argent.

L'*ammoniaque* donne le même précipité, soluble dans un excès d'ammoniaque. La présence des sels ammoniacaux peut empêcher la formation de ce précipité.

Les *carbonates* alcalins donnent un précipité blanc de carbonate d'argent ( $\text{CO}_2, \text{AgO}$ ), soluble dans un excès de carbonate d'ammoniaque.

L'*hydrogène sulfuré* et le *sulphydrate d'ammoniaque* donnent un précipité noir de sulfure d'argent ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ).

L'*acide chlorhydrique* et les *chlorures* solubles donnent un précipité blanc, caillebotté, de chlorure d'argent ( $\text{AgCl}$ ), insoluble dans l'acide nitrique, fort soluble dans l'ammoniaque, se colorant à la lumière en violet, et, finalement, en noir; la solution ammoniacale du chlorure d'argent est de nouveau précipitée par les acides. Le précipité de chlorure d'argent fond à la chaleur rouge en un liquide jaune, qui se solidifie par le refroidissement et prend un aspect corné.

L'*acide oxalique* produit un précipité blanc d'oxalate d'argent, soluble dans l'ammoniaque.

L'*iodure de potassium* produit un précipité blanc jaunâtre d'iodure d'argent ( $\text{AgI}$ ).

Le *cyanure de potassium* donne un précipité blanc, caillebotté, facilement soluble dans un excès; les acides forment, dans cette solution, un précipité blanc de cyanure d'argent; le sulphydrate d'ammoniaque y détermine un précipité noir de sulfure.

Le *ferrocyanure de potassium* précipite les sels d'argent

en blanc, et le *ferricyanure* les précipite en rouge brun.

Le *phosphate de soude* produit un précipité jauné de phosphate triargentique, très-soluble dans l'acide nitrique.

Le *chromate de potasse* donne un précipité pourpre foncé de chromate d'argent, très-soluble dans l'ammoniaque et dans l'hyposulfite de soude.

L'*hyposulfite de soude* produit dans les solutions d'argent un précipité très-soluble dans un excès; ce réactif dissout également avec facilité le chlorure d'argent et la plupart des composés d'argent insolubles dans l'eau. Il est à remarquer que la présence d'un excès d'hyposulfite de soude soustrait complètement l'argent à l'action de presque tous les réactifs; ces solutions donnent cependant du sulfure d'argent quand on les chauffe ou quand on y ajoute un sulfure alcalin.

Les solutions des sels d'argent précipitent de l'argent métallique par le contact du *zinc*, du *mercure*, du *cuivre*, ainsi que par une solution de *sulfate*, ou mieux *d'acétate*, de *protoxyde de fer*.

La réaction de l'acide chlorhydrique est caractéristique pour les sels d'argent.

245. L'argent existe dans la nature, particulièrement en combinaison avec le soufre, l'antimoine et l'arsenic; on le rencontre, sous cette forme, dans les mines du Hartz, de l'Erzgebirge, et de Kongsberg en Norvège.

L'*argent sulfuré* ( $\text{AgS}$ ) est un des minerais d'argent les plus abondants; il se présente le plus souvent en masses amorphes de couleur grise ou noire; il est quelquefois mélangé de sulfures de cuivre, d'antimoine et de fer.

L'*argent noir* est un sulfure d'argent et d'antimoine

( $SbS^3, 6AgS$ ) en cristaux gris-noirâtre, d'un éclat métallique, et très-fragiles.

L'*argent rouge* est un autre sulfure d'argent et d'antimoine, tantôt cristallisé, tantôt en masses amorphes, qui développent une très-belle couleur rouge quand on les réduit en poudre.

La *polybasite* est un sulfure d'argent contenant de l'arsenic, de l'antimoine et du cuivre, et fort semblable par l'aspect à l'argent noir.

L'*argent arsenical* renferme de l'argent, de l'arsenic et du fer, avec de petites quantités de soufre; il se présente en masses grenues gris d'acier.

L'*argent corné* est un chlorure d'argent, que l'on rencontre fréquemment en petits cristaux cubiques disséminés dans des roches ferrugineuses du Pérou et du Chili.

Parmi les composés argentiques, qu'on produit artificiellement, le nitrate est le plus commun. Fondu et coulé en lingots, il sert aux médecins de caustique, sous le nom de *Pierre infernale*.

## MERCURE.

246. Le mercure est un métal liquide, d'un blanc d'étain, bouillant à 360 degrés, d'une densité de 13,59. Il ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire, mais une longue ébullition à l'air le convertit en oxyde rouge, qui se réduit de nouveau par une chaleur plus élevée. L'acide chlorhydrique n'attaque pas le mercure métallique; l'acide nitrique dilué le convertit à froid en nitrate au minimum, qu'un excès d'acide nitrique bouil-

lant convertit en nitrate au maximum ; l'acide sulfurique concentré et bouillant le transforme en sulfate au maximum avec dégagement de gaz sulfureux.

L'oxyde au minimum ou protoxyde de mercure ( $\text{Hg}^2\text{O}$ ) est noir ; l'oxyde au maximum ou bioxyde de mercure ( $\text{HgO}$ ) est d'un rouge vif, quelquefois orangé.

Les sels de mercure donnent des solutions incolores, d'une saveur métallique, désagréable. Plusieurs sels neutres, par exemple, le nitrate, le sulfate, se décomposent par beaucoup d'eau en donnant des sous-sels insolubles ; leur solution a une réaction acide.

La *chaleur* rouge volatilise ou décompose tous les sels de mercure. Ils donnent un sublimé de mercure métallique, quand on les calcine dans un petit tube avec du carbonate de soude légèrement humecté.

Tous les sels de mercure sont réduits à l'état métallique par l'*acide sulfureux*, le *protochlorure d'étain*, et le *cuivre métallique*. Lorsqu'on dépose, sur une lame de cuivre décapé, une goutte d'une solution neutre ou légèrement acide d'un sel de mercure, qu'on lave après quelques instants la partie humectée, et qu'on frotte avec un bout de papier la tache grise qui reste, elle prend l'éclat métallique et la blancheur de l'argent. Si l'on chauffe la tache, elle disparaît par suite de la volatilisation du mercure.

Sont caractéristiques pour les sels de mercure en général : la sublimation du métal par la calcination avec le carbonate de soude, et la tache grise qu'ils produisent sur une lame de cuivre.

**247. — Sels de mercure au minimum ou de protoxyde.**

— La *potasse* et l'*ammoniaque* caustiques produisent dans leur solution, un précipité noir de protoxyde.

Les *carbonates alcalins* donnent un précipité jaune sale, noircissant très-rapidement.

L'*hydrogène sulfuré* et le *sulfhydrate d'ammoniaque* donnent un précipité noir de protosulfure ( $\text{Hg}^2\text{S}$ ), insoluble dans les sulfures alcalins, mais soluble dans la potasse caustique avec séparation de mercure métallique. L'acide nitrique n'attaque guère le protosulfure de mercure, mais l'eau régale le dissout aisément.

L'*acide chlorhydrique* et les *chlorures* solubles donnent un précipité blanc de protochlorure ( $\text{Hg}^2\text{Cl}$ ), qui noircit par l'addition de la potasse ou de l'ammoniaque caustiques, en se transformant en protoxyde de mercure. L'acide chlorhydrique, ni l'acide nitrique, ne dissolvent à froid le protochlorure de mercure, mais si on le fait bouillir pendant quelque temps avec l'un de ces acides, on finit par le dissoudre; l'acide chlorhydrique donne alors du bichlorure de mercure qui reste dissous, et du mercure métallique; l'acide nitrique donne du bichlorure et du nitrate au maximum. L'eau régale et l'eau chlorée dissolvent aisément le protochlorure de mercure.

L'*iodure de potassium* précipite du proto-iodure ( $\text{Hg}^2\text{I}$ ) jaune verdâtre.

Le *cyanure de potassium* précipite immédiatement une partie du mercure à l'état métallique, et il reste dans la solution du cyanure mercurique.

Le *ferrocyanure de potassium* donne un précipité blanc gélatineux; le *ferricyanure*, un précipité rouge brun.

Le *phosphate de soude* produit un précipité blanc de phosphate mercurieux.

Le *chromate de potasse* précipite du chromate au minimum, de couleur rouge-brique.

Le *protochlorure d'étain* précipite d'abord du protochlorure de mercure ; ajouté en plus grande quantité, il donne un précipité gris de mercure métallique.

Les sels de mercure au minimum se convertissent en sels au maximum par l'ébullition avec l'acide nitrique.

Sont caractéristiques pour les sels de mercure au minimum : les réactions de la potasse et de l'acide chlorhydrique.

#### 248. Sels de mercure au maximum ou de bioxyde.

— La *potasse*, employée en excès, précipite, dans leur solution, du bioxyde jaune rougeâtre. Si l'on emploie une quantité de potasse insuffisante, le précipité est brun rouge, et se compose d'un sous-sel de bioxyde. Cette réaction ne se manifeste qu'imparfaitement dans les solutions fort acides. Lorsque la liqueur mercurielle contient en même temps des sels ammoniacaux, le précipité produit par la potasse n'est ni jaune ni rouge brun, mais il est blanc et se compose alors d'un sel de mercurammonium, c'est-à-dire du sel d'un ammonium dont l'hydrogène est en partie remplacé par du mercure.

L'*ammoniaque caustique* produit, dans la solution du bichlorure de mercure, un précipité blanc de chlorure de dimercurammonium ( $\text{NH}^2\text{Hg}^2, \text{Cl} =$  chlorure d'ammonium dont 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par du mercure); il reste du chlorhydrate d'ammoniaque en dissolution.

Le *carbonate de potasse* ou de soude donne un précipité rouge, insoluble dans un excès de précipitant. Le *carbonate d'ammoniaque* se comporte comme l'ammoniaque caustique.

L'*hydrogène sulfuré* précipite du bisulfure ( $\text{HgS}$ ) noir, insoluble dans les sulfures alcalins, mais se dissolvant à chaud dans la potasse; si l'on n'emploie qu'une très-petite quantité de sulfure d'hydrogène, le précipité est d'abord tout à fait blanc, et se compose d'une combinaison du bisulfure de mercure avec le sel de bioxyde employé; une plus grande quantité de sulfure d'hydrogène brunit le précipité, et finit par le convertir entièrement en bisulfure noir.

Le *sulphydrate d'ammoniaque* se comporte comme le sulfure d'hydrogène.

L'*acide chlorhydrique* ne précipite pas les sels de mercure au maximum.

L'*iodure de potassium* y produit un précipité rouge vermillon de bi-iodure ( $\text{HgI}_2$ ), fort soluble dans un excès d'iodure de potassium, ainsi que dans un excès de sel de mercure.

Le *cyanure de potassium* produit dans la solution du nitrate mercurique un précipité blanc soluble dans un excès.

Le *ferrocyanure de potassium* donne un précipité blanc, et le *ferricyanure* un précipité jaune; toutefois cette dernière réaction ne se produit pas dans les solution de bi-chlorure de mercure.

Le *phosphate de soude* précipite en blanc la solution de nitrate mercurique, mais ne précipite pas celle du bi-chlorure.

Le *chromate de potasse* donne un beau précipité rouge de chromate de bioxyde.

Le *protochlorure d'étain* étant ajouté en petite quantité à un sel de mercure au maximum produit d'abord un

précipité blanc de protochlorure ; si l'on emploie le sel d'étain en excès, le protochlorure de mercure est réduit à son tour, et l'on obtient un précipité gris qui se rassemble en globules métalliques quand on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique.

L'*hyposulfite de soude* ajouté en excès ramène les sels mercuriques au minimum ; presque toutes les réactions du mercure sont alors masquées dans cette solution, à l'exception de celle de l'hydrogène sulfuré et des sulfures alcalins.

Sont caractéristiques pour les sels de mercure aumaximum : les réactions de la potasse et de l'ammoniaque.

249. Le *cinabre* ou mercure sulfuré (HgS) est le seul minéral de mercure ; on le rencontre sous la forme de masses grenues ou fibreuses, en filons ou en veines, dans les terrains de schiste micacé, ou dans les terrains de transition. Les mines d'Almaden en Espagne sont surtout renommées. On trouve accidentellement dans le cinabre des gouttelettes de *mercure natif*, provenant de la décomposition du minéral.

La médecine fait un usage fréquent de plusieurs préparations mercurielles : le protochlorure de mercure est connu sous le nom de *calomel*, le bichlorure de mercure constitue le *sublimé corrosif*, etc. Le *vermillon* ou bisulfure de mercure est apprécié dans la peinture comme couleur rouge.

### CADMIUM.

250. Le cadmium est un métal d'un blanc d'étain, qui fond avant le rouge et se volatilise à la température du mercure bouillant. Sa densité est de 8,6. Il s'oxyde

par le grillage à l'air. Les acides chlorhydrique, sulfurique dilué, et acétique le dissolvent avec dégagement d'hydrogène. L'acide nitrique le dissout le plus aisément.

L'oxyde de cadmium ( $\text{CdO}$ ) est une poudre d'un jaune rougeâtre, inaltérable au feu, aisément soluble dans les acides.

Les sels de cadmium donnent des solutions incolores ; les sels neutres rougissent le tournesol, et sont décomposés par la *chaleur* rouge.

Au *chalumeau*, dans la flamme intérieure, sur le charbon et avec du carbonate de soude, les sels de cadmium donnent un enduit jaune rougeâtre d'oxyde de cadmium ; cet enduit provient de ce que le cadmium, se volatilisant au moment même où il se réduit à l'état métallique, se réoxyde au contact de la flamme extérieure.

La *potasse* produit un précipité blanc d'hydrate de cadmium, insoluble dans un excès.

L'*ammoniaque* précipite un sous-sel blanc, qui se dissout dans un excès d'ammoniaque.

Les *carbonates alcalins* fixes et le *carbonate d'ammoniaque* donnent un précipité blanc de carbonate de cadmium ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CdO}$ ), insoluble dans un excès de précipitant.

L'*hydrogène sulfuré* et le *sulphydrate d'ammoniaque* donnent un précipité de sulfure de cadmium ( $\text{CdS}$ ), d'un jaune vif, insoluble dans un excès de précipitant, dans les acides étendus, dans les alcalis ainsi que dans le cyanure de potassium. L'acide nitrique concentré et bouillant le décompose et le dissout aisément. Les solutions des sels de cadmium contenant un trop grand excès d'acide, ne sont précipitées par l'hydrogène sulfuré qu'après avoir été étendues d'eau.

Le *cyanure de potassium* produit un précipité blanc soluble dans un excès.

Le *ferrocyanure de potassium* donne un précipité blanc, et le *ferricyanure* un précipité jaune.

Le *phosphate de soude* donne un précipité blanc dans les solutions qui ne contiennent pas d'acide libre.

Le *chromate de potasse* précipite en jaune les solutions neutres des sels de cadmium.

Sont caractéristiques pour les sels de cadmium : la réaction de l'hydrogène sulfuré ou du sulfhydrate d'ammoniaque, et la manière dont ils se comportent au chalumeau.

251. Le *cadmium sulfuré* est le seul minéral de cadmium que l'on connaisse ; il est disséminé en très-petits cristaux jaunes ou orangés dans les cavités d'une roche amygdaloïde de Bishopton, dans le comté de Renfrew en Écosse. Certaines blendes ou sulfures de zinc naturels renferment du cadmium. Pour l'usage des laboratoires, on tire le cadmium des *cadmies*, matières déposées dans les cheminées des usines où l'on traite les minerais de zinc.

## CUIVRE.

252. Le cuivre est un métal rouge, fusible à peu près à la même température que l'or, d'une densité de 8,9. Le grillage à l'air le convertit en bioxyde noir.

L'acide chlorhydrique bouillant ne l'attaque pas à l'abri de l'eau ; l'acide nitrique le dissout aisément ; l'acide sulfurique concentré et bouillant le convertit en sulfate de bioxyde avec dégagement d'acide sulfureux.

L'oxyde cuivrique ou bioxyde de cuivre (CuO) est noir ;

son hydrate est bleu. L'oxyde cuivreux ou protoxyde de cuivre ( $\text{Cu}^2\text{O}$ ) est rouge, son hydrate est jaune.

Les sels de bioxyde sont les sels de cuivre ordinaires; ils donnent des solutions vertes ou bleues. Les sels neutres solubles dans l'eau ont une réaction acide.

Ils se décomposent déjà à une *chaleur* rouge faible, sauf le sulfate qui résiste à une chaleur un peu plus forte.

Au *chalumeau*, sur le charbon, avec du carbonate de soude et dans la flamme intérieure, ils donnent des grains brillants de cuivre métallique, qu'on reconnaît aisément en détachant la masse du charbon et en la broyant avec un peu d'eau. Avec le borax ou le sel de phosphore, ils donnent, dans la flamme extérieure, des perles vertes; si on les traite avec du borax, dans la flamme intérieure, on obtient une perle rouge opaque, surtout par l'addition d'un peu d'étain métallique.

La *potasse* donne un précipité bleu clair d'hydrate de cuivre, insoluble dans un excès, et qui noircit par l'ébullition en se transformant en oxyde.

L'*ammoniaque* donne un précipité vert ou bleu verdâtre de sous-sel, qui se redissout aisément dans un excès d'ammoniaque, avec une belle couleur bleu foncé.

Le *carbonate de potasse* ou de soude donne un précipité bleu verdâtre de sous-carbonate de cuivre, insoluble dans un excès de réactif, et qui noircit par l'ébullition. Le *carbonate d'ammoniaque* produit le même précipité, mais celui-ci se redissout dans un excès de carbonate d'ammoniaque, avec une couleur bleu foncé, comme dans l'ammoniaque caustique.

L'*hydrogène sulfuré* et le *sulphhydrate d'ammoniaque* donnent, même dans des liqueurs acides, un précipité noir

de sulfure de cuivre ( $\text{CuS}$ ), insoluble dans les sulfures de potassium et de sodium ; mais ce précipité est légèrement soluble dans le sulphydrate d'ammoniaque, et il se dissout entièrement dans le cyanure de potassium. L'acide nitrique bouillant le décompose et le dissout également avec facilité. Lorsque les dissolutions cuivriques contiennent un excès d'un acide minéral concentré, elles ne précipitent par l'hydrogène sulfuré qu'après avoir été étendues d'eau.

L'*iodure de potassium* produit un précipité blanc d'iodure cuivreux, et la liqueur se colore en brun par l'iode devenu libre ; le même précipité se produit, mais sans élimination d'iode, si l'on ajoute préalablement à la solution un réducteur tel que l'acide sulfureux ou le sulfate de protoxyde de fer.

Le *cyanure de potassium* donne un précipité jaune verdâtre soluble dans un excès.

Le *ferrocyanure de potassium* donne, même dans des liqueurs fort étendues, un précipité marron de ferrocyanure de cuivre ( $2\text{CyFe}, 4\text{CyCu}$ ), insoluble dans les acides dilués, mais décomposable par la potasse.

Le *ferricyanure* donne un précipité vert jaunâtre.

Le *phosphate de soude* produit un précipité blanc bleuâtre, soluble dans l'ammoniaque.

Le *chromate de potasse* forme un précipité rouge brun soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide nitrique.

L'*hyposulfite de soude* ajouté peu à peu à la solution d'un sel cuivrique fait passer la couleur bleue au vert, puis au jaune, et finit par la décolorer complètement. Le cuivre qui s'y trouve alors à l'état de sel de protoxyde ( $\text{Cu}^2\text{O}$ ) est soustrait à l'action de la plupart des réactifs ; cependant

les sulfures alcalins produisent dans cette solution un précipité noir de sulfure ; le *ferrocyanure de potassium*, un précipité d'un beau blanc de ferrocyanure cuivreux, et le *ferricyanure*, un précipité marron de ferricyanure cuivreux tout à fait semblable, par sa couleur, au ferrocyanure cuivrique.

Lorsqu'on place une lame de *fer* dans la solution d'un sel de cuivre, un peu acidulée, il s'y forme un dépôt rouge de cuivre métallique.

La présence de certaines *matières organiques* non volatiles peut modifier les réactions précédentes : par exemple, l'addition de l'acide tartrique au sulfate de cuivre l'empêche d'être précipité par la potasse ; cette addition, toutefois, n'empêche pas la précipitation par le ferrocyanure de potassium, ni la coloration bleue par l'ammoniaque. Lorsqu'on fait bouillir une solution de sucre de canne, de raisin, ou de lait, avec du sulfate de cuivre et un peu de potasse, il se produit un précipité jaune d'hydrate de protoxyde de cuivre.

Sont caractéristiques pour les sels de cuivre : leur coloration, les réactions de l'ammoniaque et du ferrocyanure de potassium.

253. Le *cuivre pyriteux* est le principal minerai de cuivre, servant à l'exploitation de ce métal ; c'est une combinaison de sulfure de cuivre et de sulfure de fer ( $\text{Cu}^2\text{S}, \text{FeS}$ ). Il se rencontre en masses compactes, plus rarement en cristaux, d'un beau jaune de bronze, dans les terrains granitiques où il forme souvent des filons ou des amas puissants.

Le *cuivre sulfuré* ou *cuivre vitreux* ( $\text{Cu}^2\text{S}$ ) est une substance métalloïde d'un gris d'acier, qu'on trouve

accidentellement dans les gîtes de cuivre pyriteux.

La *malachite* ( $\text{CO}_2, 2\text{CuO} + \text{Aq}$ ), et l'*azurite* ( $2\text{CO}_2, 3\text{CuO} + \text{Aq}$ ) sont deux sous-carbonates de cuivre, l'un vert, l'autre d'un beau bleu.

Parmi les combinaisons de cuivre employées dans les arts ou dans les laboratoires de chimie, nous citerons : le sulfate ou *vitriol bleu*, fréquemment employé dans la teinture; l'acétate et le sous-acétate, plus connus sous les noms de *verdet* et de *vert-de-gris*, et qu'on utilise dans la même industrie; l'oxyde, dont se servent les chimistes pour analyser les matières organiques par la combustion, etc. Le cuivre métallique entre dans la composition de plusieurs alliages importants, tels que le *laiton* ou *cuivre jaune* (cuivre et zinc), le *bronze* (cuivre et étain), etc.

### BISMUTH.

254. Le bismuth est un métal blanc rougeâtre, d'une texture feuilletée, cassant, aisé à réduire en poudre, fusible à 260 degrés. Sa densité est de 9,8. Il s'oxyde par le grillage. L'acide chlorhydrique bouillant ne le dissout que difficilement avec dégagement d'hydrogène, l'acide nitrique le dissout déjà à froid; l'acide sulfurique concentré et bouillant le convertit en sulfate de bismuth, avec dégagement de gaz sulfureux.

L'oxyde de bismuth ( $\text{BiO}_3$ ) est jaune, aisément réductible; l'hydrate est blanc.

Les sels de bismuth donnent des solutions incolores. Les sels neutres (particulièrement le chlorure et le nitrate) se décomposent par l'addition de beaucoup d'eau, en donnant un précipité blanc de sous-sel;

celui-ci est insoluble dans l'acide tartrique, ce qui le distingue du précipité produit par l'eau dans les sels d'antimoine.

Lorsque les solutions de bismuth renferment un grand excès d'acide libre, l'eau ne les précipite plus ; mais on peut faire paraître le précipité, en neutralisant l'acide libre par du sous-acétate de plomb ; on ne saurait évidemment faire usage de ce dernier réactif dans les cas où la liqueur contiendrait de l'acide sulfurique ou des sulfates, qui produiraient un précipité de sulfate de plomb.

La *chaleur* rouge décompose les sels de bismuth, à part le chlorure et le bromure qu'elle volatilise.

Au *chalumeau*, sur le charbon et avec du carbonate de soude, les sels de bismuth donnent des grains métalliques cassants sous le marteau, en même temps que le charbon se recouvre d'un léger enduit jaune.

La *potasse* et l'*ammoniaque* produisent, dans la solution des sels de bismuth, un précipité blanc d'hydrate ou de sous-sel bismuthique, insoluble dans un excès de précipitant.

Les *carbonates alcalins* donnent un précipité blanc de carbonate de bismuth, insoluble dans un excès de précipitant.

L'*hydrogène sulfuré* et le *sulphhydrate d'ammoniaque* produisent un précipité noir de sulfure de bismuth ( $\text{BiS}^3$ ), insoluble dans les acides étendus, les alcalis, les sulfures alcalins et le cyanure de potassium. L'acide nitrique concentré et bouillant décompose et dissout aisément ce précipité.

L'*acide oxalique* donne, après quelque temps, un pré-

cipité blanc, cristallin, peu soluble dans l'acide nitrique.

L'*iodure de potassium* produit un précipité brun, soluble dans un excès.

Le *cyanure de potassium* donne un précipité blanc, insoluble dans un excès, mais soluble dans les acides.

Le *ferrocyanure de potassium* précipite en blanc les solutions de bismuth; le *ferricyanure* les précipite en jaune pâle.

Le *phosphate de soude* donne un précipité blanc, insoluble dans l'acide nitrique étendu.

Le *chromate de potasse* donne un précipité jaune de chromate de bismuth; celui-ci est insoluble dans la potasse, et soluble dans l'acide nitrique dilué, ce qui le distingue du chromate de plomb.

Sont caractéristiques pour les sels de bismuth : leur précipitation par l'eau, et l'insolubilité du précipité dans l'acide tartrique.

255. Le bismuth se trouve le plus habituellement dans la nature à l'état de *bismuth natif*; il accompagne ordinairement, sous cette forme, le cobalt arsenical, Schneeberg en Saxe, à Bieher dans le Hanau, etc. D'autres fois, on le rencontre en combinaison avec le soufre (*bismuthine*).

On se sert particulièrement du bismuth pour former l'alliage fusible de Darcet (8 bismuth, 5 plomb et 3 étain) qui fond au-dessous de la température de l'eau bouillante, et dont on fait des plaques de sûreté pour les chaudières à vapeur. Le *blanc de fard* est un sous-nitrate de bismuth, qu'on emploie pour faciliter la fusion de quelques émaux, et dans la peinture sur porcelaine.

## TROISIÈME GROUPE.

Métaux dont les solutions acides ne précipitent pas par l'hydrogène sulfuré, mais qui précipitent par le sulfhydrate d'ammoniaque.

*Nickel, cobalt, fer, manganèse, zinc, aluminium, chrome.*

## NICKEL.

256. Le nickel est un métal blanc, très-dur, magnétique, moins fusible que le fer ; sa densité est de 8,5. Il s'oxyde lentement par le grillage à l'air. L'acide chlorhydrique le dissout à chaud avec dégagement d'hydrogène ; il en est de même de l'acide sulfurique. L'acide nitrique l'oxyde et le dissout aisément.

L'oxyde de nickel (NiO) est d'un gris foncé, l'hydrate est vert.

Les solutions des sels de nickel sont vertes ; celles des sels neutres rougissent légèrement le tournesol.

Une forte *chaleur* décompose les sels de nickel surtout au contact de l'air ; le sulfate est le sel le plus stable.

Au *chalumeau*, sur le charbon et avec le carbonate de soude, les sels de nickel donnent une poudre métallique, dure et magnétique. Avec le borax (et non avec le sel de phosphore), dans la flamme intérieure, ils donnent une perle opaque, colorée en gris, par du nickel métallique ; dans la flamme extérieure, on obtient, avec le borax et le sel de phosphore, une perle limpide, jaune foncé, tirant sur le rouge brun, qui se décolore presque entièrement par le refroidissement ; une addition de nitrate ou de carbonate de potasse fait passer la couleur de la perle au bleu ou au pourpre foncé.

La *potasse* produit, dans la solution des sels de nickel, un précipité vert-pomme d'hydrate de nickel, insoluble dans un excès de potasse.

L'*ammoniaque*, ajoutée en petite quantité, donne un léger précipité vert clair de sous-sel, soluble avec une couleur bleue dans un excès d'ammoniaque ; la présence des sels ammoniacaux empêche cette précipitation.

Le *carbonate de potasse* donne un précipité vert-pomme de sous-carbonate de nickel. Le *carbonate d'ammoniaque* donne le même précipité, mais celui-ci se dissout dans un excès de réactif avec une couleur bleu verdâtre.

Le *carbonate de baryte* ne précipite pas, à froid, les solutions de nickel.

L'*hydrogène sulfuré* ne précipite pas les solutions acides des sels de nickel, et ne précipite qu'incomplètement, ou pas du tout, les solutions neutres.

Le *sulphydrate d'ammoniaque* donne un précipité noir de sulfure de nickel ; ce précipité n'étant pas tout à fait insoluble dans le sulphydrate d'ammoniaque, contenant de l'ammoniaque libre ou un excès de soufre, la liqueur surnageante est colorée en brun par l'emploi d'un excès de réactif. Le précipité de sulfure de nickel est presque insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué, mais l'eau régale le dissout aisément.

L'*acide oxalique* donne au bout de quelque temps un précipité blanc verdâtre, soluble dans l'ammoniaque exposée à l'air, la solution ammoniacale ne tarde pas à laisser déposer l'oxalate de nickel.

Le *cyanure de potassium* produit un précipité vert jaunâtre de cyanure de nickel ; un excès de cyanure de potassium dissout aisément le précipité, en se colorant légè-

ment en jaune, et l'acide chlorhydrique l'en précipite de nouveau; le précipité se dissout très-peu à froid dans un excès de cet acide, mais aisément à chaud.

Le *ferrocyanure de potassium* précipite les sels de nickel en blanc légèrement verdâtre, le *ferricyanure* en jaun-brun.

Le *phosphate de soude* produit un précipité gélatineux blanc verdâtre, soluble dans l'ammoniaque et dans les acides. Le *phosphate d'ammoniaque* donne d'abord le même précipité, mais, par l'agitation, celui-ci devient bientôt cristallin en se transformant en phosphate ammoniaconickeloux,  $\text{AmO}, 2\text{NiO}, \text{PO}^5 + 12\text{Aq}$ , qui, par la calcination, laisse pour résidu du pyrophosphate de nickel.

Le *nitrite de potasse* n'a pas d'action sur les sels de nickel.

Le *chlore* gazeux ne modifie pas la couleur verte des solutions étendues de nickel, et ne les rend pas précipitables par le carbonate de baryte.

L'*oxyde de plomb puce* n'a aucune action, même à chaud, sur les solutions de nickel.

Sont caractéristiques pour les sels de nickel : les réactions de l'ammoniaque, du sulfhydrate d'ammoniaque, de l'acide oxalique, et du cyanure de potassium.

257. Le nickel se trouve dans la nature, principalement en combinaison avec l'arsenic. Nous avons déjà mentionné (241) le *nickel arsenical*. Cette substance accompagne presque partout les arséniures de cobalt, et s'exploite en même temps qu'eux. On en prépare, par la fusion, une matière métallique rougeâtre, appelée *speiss*, qui entre dans le commerce et sert à toutes les préparations de nickel; elle renferme beaucoup de nickel, d'arsenic et de soufre, avec des traces de cobalt et de cuivre.

Le nickel, allié en petite quantité au laiton, forme le *mallechort*, dont la couleur imite celle de l'argent.

### COBALT.

258. Le cobalt est un métal gris, magnétique, moins fusible que le fer, d'une densité de 8,5. Il s'oxyde par le grillage à l'air. L'acide chlorhydrique le dissout lentement avec dégagement d'hydrogène ; l'acide sulfurique dilué le dissout également ; l'acide nitrique l'oxyde et le dissout aisément.

L'oxyde de cobalt ( $\text{CoO}$ ) est d'un vert olive ; l'hydrate est d'un rose pâle. Il existe aussi un sesquioxyde de cobalt noir ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ), brun à l'état hydraté.

Les solutions des sels de cobalt sont cramoisies, ou roses à l'état étendu ; lorsqu'elles renferment un acide libre, elles sont bleues ou vertes, mais l'addition de beaucoup d'eau leur rend la couleur cramoisie. Les sels neutres rougissent le tournesol.

La *chaleur* rouge décompose les sels de cobalt.

Au *chalumeau*, avec le borax (ou avec le sel de phosphore), ils donnent une perle limpide d'un beau bleu, presque noir si l'on emploie trop de sel de cobalt. Avec le carbonate de soude, sur le charbon, ils se comportent comme les sels de nickel.

La *potasse* produit, dans la solution des sels de cobalt, un précipité bleu de sous-sel, qui devient, à l'air, vert ou d'un gris sale ; bouilli, au sein du liquide, le précipité se convertit en hydrate de cobalt d'un rose pâle, souillé ordinairement d'un peu d'oxyde brun. Ces précipités sont insolubles dans la potasse.

L'*ammoniaque* se comporte comme la potasse ; mais le précipité se redissout dans un excès d'ammoniaque avec une couleur brun rougeâtre ; cette solution brunit davantage au contact de l'air en absorbant de l'oxygène. Lorsque les sels de cobalt sont mêlés de chlorhydrate ou d'un autre sel d'ammoniaque, leur solution n'est pas précipitée par l'ammoniaque.

Le *carbonate de potasse* ou de *soude* donne un précipité rose de carbonate de cobalt. Le *carbonate d'ammoniaque* produit le même précipité, mais celui-ci se redissout dans un excès de réactif avec une couleur rouge.

Le *carbonate de baryte* ne précipite pas, à froid, les sels de protoxyde de cobalt.

L'*hydrogène sulfuré* ne précipite pas les solutions des sels de cobalt, additionnées d'un acide fort, mais il précipite tout le cobalt en présence d'un acétate alcalin.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* précipite du sulfure de cobalt noir, insoluble dans un excès de réactif, insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué, mais soluble dans l'eau égale.

L'*acide oxalique* donne, à la longue, un précipité blanc rosé, soluble dans l'ammoniaque ; ce n'est qu'après une exposition à l'air longtemps prolongée que la solution ammoniacale laisse déposer de l'oxalate de cobalt. Cette réaction permet de séparer assez exactement le nickel d'avec le cobalt.

Le *cyanure de potassium* produit, dans les dissolutions acides des sels de cobalt, un précipité blanc brunâtre de cyanure de cobalt ( $\text{CoCy}$ ), qui se redissout à chaud dans un excès de réactif, en présence de l'acide cyanhydrique libre, pour former du cobalticyanure de potassium

( $\text{Co}^2\text{Cy}^3 + 3\text{KCy}$ , combinaison de sesquicyanure de cobalt et de cyanure de potassium); la solution de ce cobalticyanure n'est pas précipitée par les acides. Cette réaction permet de distinguer le nickel du cobalt. Lorsqu'à un mélange de ces deux métaux on ajoute du cyanure de potassium en quantité suffisante pour redissoudre le précipité qui se forme d'abord, cette dissolution précipite, par les acides, à la fois du cobalt et du nickel. Ce nouveau précipité est du cobalticyanure de nickel ( $\text{Co}^2\text{Cy}^3 + 3\text{NiCy}$ , combinaison de sesquicyanure de cobalt et de cyanure de nickel), qui peut d'ailleurs être mélangé de cyanure de nickel, si le nickel prédomine.

Le *ferrocyanure* de potassium produit un précipité vert dans les solutions de cobalt; le *ferricyanure*, un précipité rouge brun.

Le *phosphate de soude* donne un précipité d'un beau bleu violacé, soluble dans les acides et dans l'ammoniaque. Le *phosphate d'ammoniaque* agit de même; mais, par l'agitation, le précipité devient bientôt beaucoup plus dense et cristallin, en se transformant en phosphate ammoniaco-cobalteux,  $\text{AmO}, 2\text{CoO}, \text{PO}^5 + 12\text{Aq}$ , d'une belle couleur rose. Cette réaction doit être faite à froid car, dans l'eau chaude, le phosphate double se décompose immédiatement en phosphate d'ammoniaque et en phosphate bleu tricobaltique.

Le *nitrite de potasse*, additionné d'acide acétique, détermine lentement dans les solutions concentrées de cobalt, un précipité d'un beau jaune de nitrite de potasse et de cobalt; la liqueur doit être préalablement neutralisée par la potasse quand elle contient un acide libre.

Le *chlore*, par une action prolongée, fait passer au

rouge brun la coloration des solutions étendues de cobalt, et le carbonate de baryte précipite alors tout le cobalt à l'état d'hydrate de sesquioxyde d'un brun foncé.

L'oxyde de plomb *puce* précipite, par une ébullition suffisamment prolongée, tout le cobalt à l'état d'hydrate de sesquioxyde.

La coloration bleue au chalumeau avec le borax est caractéristique pour les sels de cobalt.

259. Le cobalt se rencontre dans la nature particulièrement en combinaison avec l'arsenic et avec le soufre : le *cobalt arsenical* ( $\text{AsCo}$ ) et le *cobalt gris* ( $\text{AsCo}^2\text{S}^2$ ) sont les deux minerais les plus importants ; nous les avons déjà mentionnés (241). On les exploite pour en tirer de l'oxyde de cobalt plus ou moins pur, et le plus souvent, pour en fabriquer des verres bleus nommés *smalt*, qu'on emploie comme verre de couleur. On débite aussi sous le nom de *safre* le résidu du grillage des minerais de cobalt, mélangé de sable siliceux. Tous les bleus sur porcelaine, sur émail, sur les poteries, même les plus communes, et tous les verres bleus s'obtiennent avec des préparations de cobalt.

### FER.

260. Le fer est un métal gris, dur, d'une densité de 7,7. Il s'oxyde par le grillage. L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique dilué le dissolvent aisément, avec dégagement d'hydrogène, en le transformant en chlorure et en sulfate au minimum ; l'acide nitrique le dissout aisément et le convertit en nitrate au maximum.

Le protoxyde de fer ou oxyde ferreux ( $\text{FeO}$ ) est une poudre noire ; à l'état hydraté, il est blanc et absorbe

rapidement l'oxygène de l'air. Le sesquioxyde ou oxyde ferrique ( $\text{Fe}^2\text{O}^3$ ) est rouge brun; l'hydrate possède une teinte un peu plus claire. Le fer magnétique naturel est une combinaison de ces deux oxydes ( $\text{FeO}, \text{Fe}^2\text{O}^3$ ).

Au *chalumeau*, avec le borax, les sels de fer donnent des perles rouge foncé dans la flamme intérieure, et vertes dans la flamme extérieure; ces colorations disparaissent entièrement ou en partie par le refroidissement.

**261. Sels de fer au minimum, ou de protoxyde.** — Leurs solutions sont incolores et rougissent le tournesol. Les sels secs solubles sont incolores, ou d'un vert d'eau pâle. Ils s'oxydent rapidement à l'air, en produisant un sous-sel de sesquioxyde, insoluble dans l'eau. L'acide nitrique les convertit, déjà à froid, en sels de sesquioxyde, en les colorant en brun.

La *chaleur* rouge les décompose.

La *potasse* produit dans la solution des sels de protoxyde un précipité blanc verdâtre d'hydrate, passant rapidement, par la peroxydation à l'air, au vert, puis au rouge brun.

L'*ammoniaque* se comporte comme la potasse; la présence des sels ammoniacaux empêche la précipitation par l'ammoniaque.

Les *carbonates alcalins* donnent un précipité blanc verdâtre de sous-carbonate, qui par l'action de l'air devient vert, puis rouge brun à la surface.

Le *carbonate de baryte* n'agit pas, à *froid*, sur les solutions des sels de protoxyde de fer soustraites à l'action de l'air.

L'*hydrogène sulfuré* ne précipite pas les solutions acides des sels de fer au minimum.

Le *sulphydrate d'ammoniaque* y produit un précipité noir de protosulfure ( $\text{FeS}$ ), insoluble dans les alcalis et les sulfures alcalins, très-soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique.

Le *cyanure de potassium* donne un précipité rouge brun, soluble dans un excès du réactif.

Le *ferrocyanure de potassium* y produit un précipité blanc bleuâtre de ferrocyanure de fer au minimum ( $2\text{CyFe}, 4\text{CyFe}$ ), qui passe rapidement au bleu en absorbant l'oxygène de l'air; cette coloration bleue se fait immédiatement par l'eau chlorée et par l'acide nitrique.

Le *ferricyanure de potassium* y produit un beau précipité bleu de ferricyanure de fer au minimum, insoluble dans l'acide chlorhydrique, aisément décomposable par la potasse.

Le *sulfocyanure de potassium* n'opère pas de changement de couleur dans les solutions des sels de protoxyde de fer.

Le *phosphate de soude* produit dans les solutions, exemptes d'acide libre, un précipité blanc qui bleuit rapidement au contact de l'air.

L'*infusion de noix de galles* n'agit pas sur les solutions entièrement exemptes de sesquioxyde de fer.

Sont caractéristiques pour les sels de fer au minimum : les réactions du ferrocyanure et du ferricyanure de potassium.

**262. Sels de fer au maximum, ou de sesquioxyde.** — Leurs solutions sont jaunes ou d'un rouge jaunâtre; elles

rougissent le tournesol. Une forte *chaleur* décompose les sels de sesquioxyde.

La *potasse* et l'*ammoniaque* produisent, dans leur solution, un précipité volumineux d'hydrate de sesquioxyde, coloré en rouge brun, insoluble dans un excès de réactif. La présence des sels ammoniacaux n'empêche pas cette précipitation.

Les *carbonates alcalins* donnent un précipité rouge brun de sous-carbonate de sesquioxyde.

Le *carbonate de baryte* précipite complètement, même à froid, les sels de fer au maximum, ce qui permet de séparer le fer du manganèse.

L'*hydrogène sulfuré* produit un dépôt laiteux de soufre, en même temps que le sel au maximum passe au minimum. La même réduction est opérée par l'*acide sulfureux*, et par une lame de *fer*.

Le *sulphydrate d'ammoniaque* produit un précipité noir de protosulfure.

Le *cyanure de potassium* donne un précipité rouge brun soluble dans un excès; le précipité est bleu, quand la solution contient à la fois du protoxyde et du sesquioxyde de fer.

Le *ferrocyanure de potassium* donne un précipité bleu formé de ferrocyanure de fer au maximum, insoluble dans l'acide chlorhydrique, aisément décomposable par la potasse.

Le *ferricyanure de potassium* ne précipite pas les sels de fer au maximum; le mélange ne se fonce que légèrement en couleur.

Le *sulfocyanure de potassium* donne une belle coloration rouge de sang dans les solutions même fort étendues.

Le *phosphate de soude* produit dans les solutions exemptes d'acide libre, un précipité blanc jaunâtre de phosphate de sesquioxyde, insoluble dans l'acide acétique ; le précipité devient brun au contact des alcalis libres, et se dissout dans l'ammoniaque en présence d'un excès de phosphate de soude.

L'*infusion de noix de galles* détermine une coloration bleu noir qui permet de déceler les plus faibles traces de fer au maximum.

Sont caractéristiques pour les sels de fer au maximum : les réactions du ferrocyanure, du ferricyanure et du sulfocyanure de potassium.

263. Parmi les nombreuses espèces minérales que constitue le fer, les suivantes sont particulièrement dignes d'attention :

Le *fer oligiste* ou sesquioxyde de fer ( $\text{Fe}^2\text{O}^3$ ) ; il se présente sous la forme de cristaux ou de masses compactes, quelquefois fibreuses, d'un éclat métallique, et rouges en poudre. C'est un des minerais de fer les plus importants ; il existe en abondance en Suède et dans l'île d'Elbe. L'*ocre rouge* ou *sanguine* est une variété terreuse du fer oligiste.

La *limonite* ou sesquioxyde de fer hydraté forme des amas puissants dans les terrains de sédiment ; elle est de couleur brune ou jaune, en rognons plus ou moins gros, ou en grains ; on l'exploite dans les usines de la Normandie, du Berry, etc. Les variétés terreuses constituent l'*ocre jaune*.

L'*aimant* ou *fer oxydulé* est une substance noire, douée de l'éclat métallique, et composée de sesquioxyde de fer combiné avec le protoxyde ( $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{FeO}$ ) ; c'est le minéral

de fer le plus riche; il est surtout abondant en Suède.

Le *fer spathique* est un carbonate de fer ( $\text{CO}_2, \text{FeO}$ ), en masses lamelleuses, couleur gris de poussière, d'où l'on extrait d'excellent fer. Il forme des filons dans les terrains anciens et dans les terrains de transition.

Les sulfures de fer naturels, connus sous le nom de *pyrites*, servent à la fabrication du sulfate de fer et de l'alun; ce sont des substances métalliques d'un jaune d'or, extrêmement abondantes à la surface du globe.

Parmi les préparations ferrugineuses, le sulfate (*vitriol vert* ou *couperose verte*) est important par ses applications nombreuses dans la teinture. Les indienneurs font aussi un fréquent usage de l'acétate, du nitrate et du chlorure de fer.

### MANGANÈSE.

264. Le manganèse métallique est gris, très-peu fusible, d'une densité d'environ 8. Il s'oxyde déjà à l'air humide.

Le protoxyde de manganèse ou oxyde manganoux ( $\text{MnO}$ ) est blanc à l'état d'hydrate: il brunit à l'air en passant à l'état de sesquioxyde ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ). Le peroxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) est noir, dégage du chlore par l'acide chlorhydrique et se convertit par la calcination en oxyde manganoso-manganique ( $\text{MnO}, \text{Mn}_2\text{O}_3$ ) de couleur brune.

Les sels de manganèse donnent des solutions incolores; les sels cristallisés solubles ont ordinairement une légère teinte rose; les sels neutres ne rougissent pas le tournesol.

A part le sulfate, tous les sels de manganèse solubles se décomposent à la *chaleur* rouge.

Au *chalumeau*, sur la lame de platine, avec un peu de

carbonate de soude et de salpêtre, dans la flamme extérieure, les sels de manganèse donnent une masse fondue d'un beau vert bleuâtre ( $MnO^3, KO$ , manganate de potasse). Avec le sel de phosphore ou avec le borax, sur le fil de platine, dans la flamme intérieure, ils donnent une perle rouge-améthyste, dont la coloration disparaît dans la flamme intérieure, pour reparaitre dans le feu d'oxydation.

La *potasse et l'ammoniaque* donnent, dans la solution des sels de manganèse, un précipité blanc d'hydrate de manganèse, qui brunit rapidement au contact de l'air en absorbant de l'oxygène. La présence des sels ammoniacaux empêche entièrement la précipitation par l'ammoniaque. Le précipité produit par la potasse ou l'ammoniaque ne se dissout pas dans un excès de ces réactifs, mais il se dissout dans la solution du chlorhydrate d'ammoniaque; toutefois, s'il est déjà bruni par l'oxydation, il ne s'en dissout, dans ce dernier sel, que la partie non altérée.

Les *carbonates alcalins* donnent un précipité blanc de sous-carbonate de manganèse, qui ne brunit que lentement au contact de l'air.

Le *carbonate de baryte* n'agit pas, à froid, sur les solutions des sels de protoxyde de manganèse.

L'*hydrogène sulfuré* ne précipite pas les solutions acides des sels de manganèse, et n'en précipite que fort incomplètement les solutions neutres.

Le *sulphydrate d'ammoniaque* donne un précipité couleur de chair de sulfure de manganèse ( $MnS$ ), insoluble dans le sulphydrate d'ammoniaque et dans les alcalis, aisément soluble dans les acides chlorhydrique et ni-

trique dilués; ce précipité brunit rapidement au contact de l'air.

L'*acide oxalique* produit, dans les solutions concentrées, un précipité blanc cristallin, soluble dans les acides minéraux, et dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

Le *cyanure de potassium* donne un précipité rouge clair soluble dans un excès.

Le *ferrocyanure de potassium* détermine un précipité blanc légèrement rosé; le *ferricyanure*, un précipité brun.

Le *phosphate de soude* produit un précipité blanc, gélatineux, inaltérable à l'air. Le *phosphate d'ammoniaque* agit de même; mais le précipité devient bientôt cristallin, en se transformant en phosphate ammoniaco-manganoux,  $\text{AmO}, 2\text{MnO}, \text{PO}^5 + 2\text{Aq}$ .

Lorsqu'on chauffe du *bioxyde de plomb puce* avec de l'acide nitrique dilué (exempt d'acide chlorhydrique), et qu'on y ajoute la solution d'un sel de manganèse, la liqueur prend une belle couleur cramoisie, due à la formation d'un sel de sesquioxyde de manganèse. Cette réaction permet de découvrir les plus faibles traces de manganèse.

Sont caractéristiques pour les sels de manganèse : les réactions du carbonate de soude et du borax au chalumeau, du bioxyde de plomb puce, et du sulfhydrate d'ammoniaque.

265. Le manganèse se trouve dans la nature, particulièrement à l'état de peroxyde : la *pyrolusite* des minéralogistes ( $\text{MnO}^2$ ) se rencontre, sous la forme de masses fibreuses ou bacillaires, d'un gris métallique, à la Romanèche, près de Mâcon, dans les environs de Péri-

gueux, etc. Ce minéral sert aux chimistes pour la préparation du chlore et de l'oxygène; les verriers l'emploient pour purifier le verre blanc des teintes jaunes produites par le charbon.

L'*acerdèse*, qu'on confond souvent avec la pyrolusite à laquelle elle ressemble, est un sesquioxyde de manganèse hydraté ( $Mn^2O^3 + Aq$ ). On la trouve à la Voulté dans l'Ardèche, à Saint-Jean-de-Gardonnenque dans les Cévennes, etc. Elle est impropre à la préparation de l'oxygène.

La *braunite* ou sesquioxyde de manganèse ( $Mn^2O^3$ ), et la *hausmannite* ou oxyde manganoso-manganique ( $MnO, Mn^2O^3$ ), sont d'autres minerais de manganèse moins abondants que les deux précédents.

## ZINC.

266. Le zinc métallique est d'un blanc bleuâtre, fusible vers 360 degrés, volatil au rouge blanc; à cette température, il brûle au contact de l'air en répandant des vapeurs blanches d'oxyde. Sa densité est de 6,8. Il se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique dilué, avec dégagement d'hydrogène; l'acide nitrique l'oxyde et le dissout aisément.

L'oxyde de zinc ( $ZnO$ ) est blanc, et devient jaune quand on le calcine; il redevient blanc par le refroidissement.

Les sels de zinc donnent des solutions incolores, d'une saveur styptique; ils agissent comme vomitifs. Les sels neutres, solubles dans l'eau, ont tous une réaction acide; ils se décomposent aisément sous l'influence de la *chaleur*;

le sulfate, toutefois, est plus stable et supporte une faible chaleur rouge.

Au *chalumeau*, sur le charbon, avec du carbonate de soude dans la flamme intérieure, les sels de zinc donnent un enduit, jaune tant qu'il est chaud, et blanc après le refroidissement. Humectés de nitrate de cobalt, l'oxyde et les sels de zinc donnent une masse verte (vert de Rinmann).

La *potasse* produit, dans la solution des sels de zinc, un précipité blanc d'hydrate, entièrement soluble dans un excès d'alcali.

L'*ammoniaque* précipite un sous-sel blanc, mais la précipitation est incomplète; elle est entièrement empêchée par la présence des sels ammoniacaux.

Le *carbonate de potasse* ou de *soude* donne un précipité blanc de sous-carbonate de zinc, insoluble dans un excès de réactif. Le *carbonate d'ammoniaque* produit le même précipité, mais celui-ci se dissout entièrement dans un excès de carbonate d'ammoniaque.

Le *carbonate de baryte* ne précipite pas, à froid, les solutions de zinc.

L'*hydrogène sulfuré* ne précipite pas les sels de zinc, dont l'acide est énergique; mais il précipite entièrement l'acétate de zinc, sous forme de sulfure blanc (ZnS). Ainsi le sulfate de zinc acide n'est pas précipité par le sulfure d'hydrogène; mais si l'on ajoute de l'acétate de soude à la solution de ce sulfate, il se produit de l'acétate de zinc par double échange, et le zinc devient aussitôt précipitable. Le précipité de sulfure de zinc se dissout aisément dans les acides chlorhydrique et nitrique dilués.

Le *sulphhydrate d'ammoniaque* donne le même précipité de sulfure blanc, insoluble dans un excès de réactif.

L'*acide oxalique* précipite immédiatement, en blanc, les solutions concentrées, et à la longue les solutions étendues ; ce précipité est presque insoluble dans les sels ammoniacaux, mais il se dissout dans les acides minéraux ainsi que dans l'ammoniaque caustique.

Le *cyanure de potassium* produit un précipité blanc, soluble dans un excès.

Le *ferricyanure de potassium* donne un précipité blanc ; le *ferricyanure*, un précipité jaune rougeâtre.

Le *phosphate de soude* détermine un précipité blanc gélatineux ; en présence des sels ammoniacaux et de l'ammoniaque caustique, le précipité se transforme en phosphate double de zinc et d'ammoniaque,  $\text{AmO}, 2\text{ZnO}, \text{PO}^5 + 2\text{Aq}$ .

Sont caractéristiques pour les sels de zinc : les réactions de la potasse et de l'hydrogène sulfuré.

267. Les minerais de zinc les plus répandus sont le silicate et le carbonate confondus sous le nom de *calamine*, et le sulfure ou *blende* des minéralogistes. Le zinc carbonaté ( $\text{CO}^2, \text{ZnO}$ ) se présente en cristaux ou en masses concrétionnées de couleur jaune ou brune, contenant ordinairement une certaine quantité d'oxyde de fer ; le zinc silicaté est blanc, et quelquefois coloré en bleu par de l'oxyde de cuivre. La Vieille-Montagne près d'Aix-la-Chapelle est le gîte le plus connu de ces deux minéraux. Le zinc sulfuré est cristallisé ou en masses lamelleuses et grenues, de couleur jaune ou brune ; il se trouve fréquemment associé à la galène.

Les sels de zinc artificiels qui ont le plus d'usage, sont le sulfate (*vitriol blanc* ou *couperose blanche*) et le carbonate (*blanc de zinc*). Le zinc métallique entre dans la com-

position de plusieurs alliages, notamment du *laiton* ; on l'emploie aussi pour recouvrir le fer (*fer galvanisé*) afin de le préserver de l'oxydation.

### ALUMINIUM.

268. L'aluminium est un métal d'un blanc légèrement bleuâtre ; sa fusibilité est intermédiaire entre celle du zinc et de l'argent ; il n'est pas sensiblement volatil ; sa densité est de 2,56.

L'acide nitrique faible ou concentré n'agit pas à froid sur l'aluminium ; l'acide bouillant ne l'attaque que lentement ; l'acide sulfurique étendu n'a pas non plus d'action sur lui, mais l'acide chlorhydrique le dissout très-énergiquement.

L'aluminium donne un oxyde blanc ( $Al^2O^3$ ), et un hydrate également blanc, aisément soluble dans les acides, s'il n'a pas d'abord été calciné.

Les sels d'alumine donnent des solutions incolores d'une saveur douceâtre et astringente ; ils rougissent le tournesol et perdent leur acide à la *chaleur* rouge. Les sels insolubles dans l'eau se dissolvent dans l'acide chlorhydrique, à part quelques combinaisons naturelles (dites *aluminates*) qui ne deviennent solubles que par la fusion avec du carbonate de soude.

Au *chalumeau*, l'alumine et les sels aluminiques donnent une masse infusible bleu de ciel, lorsqu'on les fait rougir après les avoir humectés d'un peu de nitrate de cobalt.

La *potasse* produit, dans la solution des sels d'alumine, un précipité blanc et volumineux d'hydrate ou de sous-

sel d'alumine, aisément soluble dans un excès de potasse et dans les acides. La calcination transforme l'hydrate d'alumine en oxyde, qui se dissout bien plus difficilement dans les acides. Le chlorhydrate d'ammoniaque précipite, surtout à chaud, la solution de l'hydrate d'alumine dans la potasse.

L'*ammoniaque* se comporte comme la potasse, mais le précipité ne se redissout pas dans un excès. La présence des sels ammoniacaux n'empêche pas cette précipitation.

Les *carbonates alcalins* donnent le même précipité, avec dégagement d'acide carbonique; le précipité ne se redissout pas dans un excès de carbonate.

Le *carbonate de baryte* précipite complètement l'alumine, même dans des liqueurs froides.

L'*hydrogène sulfuré* ne précipite pas la solution des sels d'alumine; mais ce gaz en excès précipite complètement cet oxyde de sa solution dans la potasse caustique.

Le *sulphydrate d'ammoniaque* donne avec dégagement d'hydrogène sulfuré, un précipité blanc et volumineux d'hydrate d'alumine, soluble dans la potasse.

Le *cyanure de potassium* produit un précipité blanc d'hydrate d'alumine, presque insoluble dans un excès.

Le *ferricyanure de potassium* détermine à la longue un précipité gélatineux; le *ferricyanure* n'a pas d'action sur les solutions d'alumine.

Le *phosphate de soude* donne un précipité blanc, volumineux, de phosphate d'alumine; ce précipité se dissout dans tous les acides ainsi que dans la potasse caustique.

Le *sulfate de potasse* détermine dans les solutions concentrées un précipité cristallin d'alun.

Sont caractéristiques pour les sels d'alumine : les réactions avec la potasse et les sulfures, ainsi que la masse bleue qu'ils donnent au chalumeau avec le nitrate de cobalt.

269. L'alumine est une des substances les plus répandues dans la nature. Elle forme la base de toutes les terres : l'argile, la terre de pipe, la terre à foulon, le kaolin ou terre à porcelaine se composent en grande partie de silicates hydratés à base d'alumine, un grand nombre d'autres silicates renferment de l'alumine en combinaison chimique. Le *corindon*, le *saphir*, le *rubis*, la *topaze orientale*, sont de l'alumine presque pure, plus ou moins colorée par de petites quantités de matières étrangères.

La *Pierre d'alun*, ou sous-sulfate d'alumine et de potasse ( $4\text{SO}^3, 3\text{Al}^2\text{O}^3, \text{KO} + 6\text{Aq}$ ), se rencontre dans certains terrains argileux, notamment en Toscane.

Parmi les combinaisons artificielles de l'alumine, l'*alun* ou sulfate d'alumine et de potasse est la plus importante par ses applications fréquentes dans la teinture.

### CHROME.

270. Le chrome donne un sesquioxyde vert ( $\text{Cr}^2\text{O}^3$ ), qui est d'un vert bleuâtre, ou bleu grisâtre, à l'état d'hydrate. Il existe aussi un peroxyde de chrome ( $\text{CrO}^2$ ), de couleur brune, et un acide chromique ( $\text{CrO}^3$ ), dont il sera question au chapitre des acides (299).

Les dissolutions des sels de chrome sont généralement vertes, ou violettes, et même bleues; elles rougissent le tournesol.

Beaucoup de sels de chrome se présentent sous deux

modifications. Les sels cristallisés solubles (par exemple, l'alun de chrome) sont ordinairement d'un violet foncé, presque noir; lorsqu'on les dissout à froid, on obtient une solution violette qui paraît rougeâtre quand on la place entre l'œil et la lumière; cette solution dépose de nouveau des cristaux violets par l'évaporation spontanée. Mais si on la fait bouillir, elle devient d'un vert-émeraude, et se dessèche par l'évaporation, sous l'influence de la chaleur, en une masse verte incristallisable; si l'on abandonne la solution, elle redevient à la longue violette. Lorsqu'on chauffe la solution verte avec de l'acide nitrique, elle devient bleue par le refroidissement. Les solutions violettes se comportent quelquefois autrement que les solutions vertes.

La *chaleur* rouge décompose les sels de chrome formés par des acides volatils.

Au *chalumeau*, sur le fil de platine, avec le borax ou le sel de phosphore, tant dans la flamme intérieure que dans le feu d'oxydation, les sels de chrome donnent des perles transparentes, colorées en vert-émeraude.

La *potasse* produit, dans les solutions vertes ou violettes des sels de chrome, un précipité vert bleuâtre d'hydrate chromique, aisément soluble, avec une couleur verte, dans un excès de potasse et dans les acides; si l'on fait bouillir cette solution, tout l'oxyde de chrome se précipite à l'état vert, et la liqueur se décolore. Cette précipitation a aussi lieu par l'addition du chlorhydrate d'ammoniaque à la solution potassique. Lorsqu'on calcine l'hydrate de chrome à l'air, il se convertit d'abord en peroxyde de chrome, de couleur brune; mais si l'on continue la calcination, ce peroxyde perd de l'oxygène et se

convertit, avec une vive ignition, en sesquioxyde anhydre, insoluble dans les acides. (Beaucoup de sels de chrome cristallisés deviennent également insolubles dans l'eau et dans les acides, lorsqu'on expulse leur eau de cristallisation par la chaleur.)

L'*ammoniaque* donne, dans les solutions vertes ou violettes, un précipité d'hydrate chromique, d'un bleu grisâtre, tirant sur le violet ; la liqueur surnageante est rougeâtre, si l'on a employé un excès d'ammoniaque ; mais tout l'oxyde de chrome se précipite si l'on porte le mélange à l'ébullition.

Les *carbonates alcalins* produisent un précipité vert clair d'hydrate de sesquioxyde de chrome.

Le *carbonate de baryte* précipite entièrement le sesquioxyde de chrome dans des liqueurs froides.

L'*hydrogène sulfuré* ne précipite pas les sels de chrome.

Le *sulphydrate d'ammoniaque* y produit un précipité verdâtre d'hydrate chromique, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Le *cyanure de potassium* produit un précipité gris verdâtre insoluble dans un excès.

Le *ferro* et le *ferricyanure* de potassium n'agissent pas sur les solutions de chrome.

Le *phosphate de soude* produit dans les solutions violettes ou bleues (lorsqu'elles sont neutres), un précipité violet bleuâtre ; les solutions vertes n'en sont pas précipitées immédiatement, mais au bout de quelque temps elles déposent un précipité volumineux de couleur verte.

Une *solution d'oxyde de plomb dans la potasse* précipite complètement l'oxyde de chrome dissous dans la po-

tasse, à l'état de plomb chromé,  $\text{Cr}^2\text{O}^3, \text{PbO}$ , d'un très-beau vert (G. CHANCEL).

Lorsqu'on fait fondre un sel de chrome avec du *salpêtre* et du *carbonate de soude*, il se convertit en chromate alcalin, soluble dans l'eau avec une couleur jaune.

Lorsqu'on ajoute du *bioxyde de plomb* (oxyde puce) à la dissolution de l'oxyde de chrome dans la potasse, et qu'on chauffe le mélange, tout le chrome passe à l'état de chromate de plomb; celui-ci reste en dissolution dans la liqueur alcaline, et peut en être précipité par l'acide acétique. La même réaction s'observe avec l'oxyde de chrome rendu insoluble dans la potasse par l'ébullition de sa solution alcaline (G. CHANCEL).

Sont caractéristiques pour les sels de chrome : la couleur des sels, leur réaction au chalumeau et leur transformation en chromates.

271. Le chrome se rencontre dans la nature, particulièrement à l'état de *fer chromé* (combinaison d'oxyde de chrome et d'oxyde de fer); c'est une matière noire, métalloïde, infusible au chalumeau, formant des nids ou des amas dans les serpentines du département du Var. On exploite ce minéral pour en fabriquer le chromate de potasse, qui sert à la préparation du *jaune de chrome* et d'autres chromates.

## QUATRIÈME GROUPE.

Métaux dont les solutions ne précipitent ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfhydrate d'ammoniaque, mais qui précipitent par les carbonates alcalins.

*Baryum, Strontium, Calcium, Magnésium.*

**BARYUM.**

272. La baryte ou oxyde barytique ( $BaO$ ) est d'un blanc grisâtre. Elle s'échauffe vivement avec l'eau, en donnant un hydrate peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante. Sa solution ramène au bleu le tournesol rougi par les acides; elle se carbonate promptement à l'air. Le peroxyde de baryum ( $BaO^2$ ) est une poudre d'un blanc grisâtre.

Les sels de baryte sont incolores; la plupart sont insolubles dans l'eau. Le chlorure et le nitrate sont solubles dans l'eau, ne se dissolvent pas dans l'alcool, et ne tombent pas en déliquescence à l'air humide; il importe de noter que le nitrate est insoluble dans les liqueurs qui contiennent de l'acide nitrique libre.

Au *chalumeau*, les sels de baryte, et surtout le chlorure, colorent la flamme extérieure en jaune verdâtre.

La *potasse* pure, non carbonatée, ne précipite les sels barytiques qu'en solution concentrée; le précipité blanc d'hydrate se redissout dans l'eau.

L'*ammoniaque* ne précipite pas les sels barytiques.

Les *carbonates alcalins* donnent un précipité blanc de carbonate de baryte ( $CO^2, BaO$ ), soluble avec effervescence dans les acides chlorhydrique et nitrique.

Le *phosphate de soude* donne un précipité blanc de phosphate barytique, soluble dans les mêmes acides.

L'*acide sulfurique* et les sulfates solubles produisent immédiatement, même dans les solutions les plus étendues, un précipité blanc de sulfate de baryte ( $\text{SO}_3, \text{BaO}$ ), insoluble dans les acides dilués et dans les alcalis.

Les *chromates alcalins*, ainsi qu'une solution de *chromate de strontiane* donnent immédiatement un précipité jaune de chromate de baryte ( $\text{CrO}_3, \text{BaO}$ ).

L'*acide fluosilicique* donne un précipité blanc cristallin de fluosilicate de baryte ( $\text{BaF}, \text{SiF}_2$ ), peu soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique dilués.

L'*acide oxalique* ne donne un précipité blanc d'oxalate de baryte ( $\text{C}_2\text{O}_3, \text{BaO}$ ) que dans les solutions concentrées. La précipitation est favorisée par l'addition de l'ammoniacque ; elle n'a pas lieu dans les solutions très-étendues.

Sont caractéristiques pour les sels de baryte : les réactions de l'acide sulfurique et de l'acide fluosilicique.

273. La baryte se rencontre dans la nature, particulièrement à l'état de sulfate. Cette combinaison ( $\text{SO}_3, \text{BaO}$ ) constitue le *spath pesant* des minéralogistes ; elle se présente en cristaux ou en masses compactes très-pesantes (d'une pesanteur spécifique d'environ 4,5) dans les filons métallifères d'un grand nombre de localités.

La baryte carbonatée ou *withérite* ( $\text{CO}_2, \text{BaO}$ ) se présente en cristaux ou en masses blanches fibreuses, et accompagne quelquefois les galènes. C'est avec ces deux minerais qu'on prépare les autres combinaisons barytiques.

**STRONTIUM.**

274. La strontiane ou oxyde strontique ( $\text{SrO}$ ) présente les mêmes caractères que la baryte.

Les sels de strontiane sont incolores ; ils ont beaucoup de ressemblance avec les sels de baryte correspondants. La plupart sont peu solubles dans l'eau. Le chlorure est soluble dans l'alcool anhydre, le nitrate est soluble dans l'alcool aqueux. Ni le nitrate ni le chlorure ne sont déliquescents.

Au *chalumeau*, les sels de strontiane, et surtout le chlorure, colorent la flamme extérieure en beau rouge ; la présence de la baryte masque cette réaction.

Les sels de strontiane, dissous dans l'alcool, lui communiquent la propriété de brûler avec une belle flamme cramoisie ; il ne faut pas confondre cette coloration avec la teinte rouge jaunâtre produite par les sels de chaux, dans les mêmes circonstances.

La *potasse*, l'*ammoniaque*, les *carbonates alcalins* se comportent avec les sels de strontiane comme avec les sels de baryte.

Le *phosphate de soude* donne un précipité blanc, soluble dans les acides.

L'*acide sulfurique* et les sulfates solubles donnent un précipité blanc de sulfate de strontiane ( $\text{SO}_3, \text{SrO}$ ), insoluble dans les acides et les alcalis. Toutefois, ce précipité n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau comme le précipité de sulfate de baryte. Aussi, lorsque les solutions des sels de strontiane sont étendues, le précipité n'apparaît qu'au bout de quelque temps ; de même, il ne se produit

qu'après quelques instants, même dans les solutions concentrées, par l'emploi d'une solution de gypse (sulfate de chaux).

Les *chromates alcalins* donnent à la longue un précipité jaune cristallin sensiblement soluble dans l'eau.

L'*acide fluosilicique* ne précipite pas les solutions des sels de strontiane.

L'*acide oxalique* se comporte avec elles comme avec les sels de baryte.

Sont caractéristiques pour les sels de strontiane : la coloration qu'ils communiquent à la flamme de l'alcool, la non-précipitation de leur solution par l'acide fluosilicique, et la précipitation par une solution de gypse.

275. La *célestine* ou strontiane sulfatée est le minéral qui sert à la préparation des combinaisons de strontiane ; elle se rencontre en masses fibreuses d'un bleu clair dans les terrains de gypse et de sel gemme. On la trouve en rognons dans les marnes vertes qui accompagnent la pierre à plâtre de Montmartre et des buttes de Sannois, près de Paris.

Le nitrate de strontiane entre dans la composition des feux de Bengale rouges.

### CALCIUM.

276. La chaux ou oxyde calcique (CaO) présente les mêmes caractères que la baryte et la strontiane. L'hydrate de chaux est moins soluble dans l'eau que ces deux oxydes ; il se dissout moins dans l'eau chaude que dans l'eau froide.

Les sels de chaux sont incolores. Le chlorure et le

nitrate sont déliquescents, et se dissolvent dans l'alcool absolu.

Au *chalumeau*, les sels de chaux, et particulièrement le chlorure, colorent l'extrémité de la flamme extérieure en rouge peu intense. Chauffés avec de l'alcool ordinaire, les sels de chaux solubles lui communiquent la propriété de brûler avec une flamme rouge jaunâtre, qu'il ne faut pas confondre avec celle des sels de strontiane.

La *potasse*, l'*ammoniaque*, les *carbonates alcalins* se comportent avec les sels de chaux comme avec les sels de baryte.

Le *phosphate de soude* donne un précipité blanc soluble dans les acides.

L'*acide sulfurique* et le *sulfate de soude* donnent immédiatement un précipité de sulfate de chaux, dans les solutions concentrées; ce précipité est soluble dans beaucoup d'eau, et surtout dans les acides. Les solutions moins concentrées ne précipitent qu'au bout de quelque temps, et les solutions diluées ne précipitent pas du tout; toutefois dans les solutions étendues le précipité apparaît par l'addition de l'alcool. Les sels de chaux ne précipitent pas par une solution de gypse.

Les *chromates alcalins* et le *chromate de strontiane* ne précipitent pas les sels de chaux.

L'*acide fluosilicique* ne les précipite pas non plus.

L'*acide oxalique* produit dans les solutions neutres de sels de chaux, même les plus étendues, un précipité blanc d'oxalate de chaux, fort soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique, insoluble dans les acides acétique et oxalique. L'addition de l'ammoniaque favorise la formation du précipité.

Sont caractéristiques pour les sels de chaux : les réactions de l'acide sulfurique et de l'acide oxalique.

277. La chaux se rencontre dans la nature, principalement à l'état de carbonate, de sulfate et de silicate.

La *craie*, le *marbre*, le *spath d'Islande*, les *calcaires* sont autant de variétés de carbonate de chaux ( $\text{CO}_2, \text{CaO}$ ). Les *dolomies* sont des carbonates de chaux et de magnésie ( $\text{CO}_2, \text{CaO} + \text{CO}_2, \text{MgO}$ ) mélangées de petites quantités de matières argileuses; elles se présentent soit en cristaux rhomboédriques, soit en masses saccharoïdes, compactes ou terreuses.

Le *gypse* ou *Pierre à plâtre* ( $\text{SO}_3, \text{CaO} + 2\text{Aq}$ ), forme des masses compactes ou des cristaux lamelleux. L'*anhydrite* ou sulfate de chaux anhydre ( $\text{SO}_3, \text{CaO}$ ) se rencontre en masses cristallines, dans les Alpes. La *glaubérite* ou sulfate de soude et de chaux ( $\text{SO}_3, \text{NaO} + \text{SO}_3, \text{CaO}$ ) se trouve en cristaux disséminés dans le sel commun des mines de Vic (département de la Meurthe), et de Villa-Rubia en Espagne.

Un grand nombre de silicates naturels renferment de la chaux en combinaison chimique.

### MAGNÉSIUM.

278. La magnésie ou oxyde magnésique,  $\text{MgO}$ , constitue une poudre blanche, peu soluble dans l'eau.

Les sels de magnésie sont incolores, et fort amers. A l'exception du sulfate et du phosphate, ils se décomposent à la *chaleur* rouge.

Au *chalumeau*, sur le charbon, les sels de magnésie, humectés avec du nitrate de cobalt, donnent, par la calcination, une masse couleur de chair.

La *potasse* et la *baryte caustique* donnent, surtout à l'ébullition, un précipité blanc volumineux d'hydrate de magnésie, soluble dans les sels ammoniacaux.

L'*ammoniaque* ne précipite qu'incomplètement les solutions neutres, même quand elles sont exemptes de sels ammoniacaux; elle ne précipite pas les solutions acides, son addition produisant des sels doubles, à base d'ammoniaque et de magnésie, qui sont solubles. Toutefois, si la liqueur acide contient de l'acide phosphorique, il se formera un précipité blanc cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien.

Le *carbonate de potasse* produit, surtout à chaud, un précipité blanc et volumineux de sous-carbonate de magnésie, soluble dans les sels ammoniacaux. La présence de ces sels empêche entièrement la précipitation.

Le *carbonate d'ammoniaque* ne précipite pas à froid les sels de magnésie; la précipitation n'est que fort incomplète à chaud. La présence du chlorhydrate d'ammoniaque ou d'autres sels ammoniacaux empêche entièrement la précipitation.

L'*acide sulfurique* et l'*acide fluosilicique* ne précipitent pas les sels de magnésie.

Le *phosphate de soude* donne, surtout à chaud, un précipité blanc et floconneux de phosphate de magnésie. En présence de sels ammoniacaux, le précipité est cristallin (phosphate d'ammoniaque et de magnésie,  $\text{AmO}, 2\text{MgO}, \text{PO}^5 + 12\text{Aq}$ , soluble dans les acides, insoluble dans l'ammoniaque; dans les solutions étendues, ce précipité n'apparaît que si l'on agite fortement la liqueur avec une baguette de verre.

L'*acide oxalique* ne précipite pas les sels magnésiens;

mais l'*oxalate d'ammoniaque* donne un précipité blanc d'oxalate de magnésie, dont la formation est empêchée par la présence du chlorhydrate d'ammoniaque ou d'autres sels ammoniacaux.

Sont caractéristiques pour les sels de magnésie : la réaction du phosphate de soude en présence des sels ammoniacaux, et la réaction au chalumeau avec le nitrate de cobalt.

279. La magnésie se rencontre dans la nature à l'état de carbonate, de silicate et de sulfate.

Les *dolomies* (277) sont des carbonates de magnésie et de chaux.

Le *sel d'Epsom* ou *magnésie sulfatée*,  $MgO, SO^3 + 7Aq.$ , se rencontre en masses fibreuses, encaissées dans le gypse d'Espagne et du département de l'Aube, et en solution dans les eaux minérales de Sedlitz, d'Egra, etc.

Beaucoup de silicates naturels renferment de la magnésie.

Plusieurs composés magnésiens artificiels sont employés en médecine, notamment le sous-carbonate, connu sous le nom de *magnésie blanche*, et le sulfate ou *sel amer*.

#### CINQUIÈME GROUPE

Métaux dont les solutions ne précipitent ni par les sulfures, ni par les carbonates alcalins.

*Potassium, sodium, ammonium*

#### POTASSIUM.

280. Le potassium est un métal blanc, mou comme de la cire, et fusible à 58 degrés; il s'oxyde immédiate-

ment au contact de l'air, et décompose l'eau avec dégagement d'hydrogène.

La potasse ou oxyde de potassium hydraté ( $\text{KO}, \text{HO}$ ) est incolore et très-déliquescente ; elle se carbonate promptement à l'air.

Les sels de potasse sont incolores. Ils sont en général fort solubles, et résistent à l'action de la *chaleur*. Le carbonate est anhydre, déliquescent, et cristallise difficilement ; le sulfate neutre cristallisé ne renferme pas d'eau.

Au *chalumeau*, sur le fil de platine, les sels de potasse colorent en violet l'extrémité de la flamme extérieure. Cette coloration est masquée par les moindres traces de sels de soude.

Le *bichlorure de platine* produit, dans les sels de potasse, un précipité jaune-serin de chloroplatinate de potasse ( $\text{KCl}, \text{PtCl}_2$ ), surtout quand la liqueur est légèrement aiguisée d'acide chlorhydrique. Le précipité est fort peu soluble dans l'eau, et tout à fait insoluble dans l'alcool.

L'*acide tartrique*, ajouté en excès à la solution d'un sel de potasse, donne un précipité blanc et cristallin de bitartrate de potasse, soluble dans beaucoup d'eau et dans les alcalis ; la formation du précipité est surtout favorisée par l'agitation.

Le *sulfate d'alumine*, en solution très-concentrée, produit un précipité cristallin d'alun.

Sont caractéristiques pour la potasse : la coloration de la flamme du chalumeau et la réaction du bichlorure de platine.

281. La potasse est extrêmement répandue dans la végétation, en combinaison avec certains acides organi-

ques; les *cenclres* qu'on obtient par la combustion des végétaux ligneux et herbacés, se composent en plus grande partie de carbonate de potasse. La potasse est également contenue dans plusieurs silicates, ainsi que dans les terrains provenant de la désagrégation des roches qui renferment ces silicates.

Outre le bicarbonate, le nitrate (*salpêtre*), et le bitartrate (*crème de tartre*), sont les sels de potasse qui présentent le plus d'applications.

### SODIUM.

282. Le sodium et son oxyde hydraté, la soude ( $\text{NaO}, \text{HO}$ ), présentent des caractères semblables à ceux du potassium et de la potasse.

Les sels de soude sont incolores, fort solubles dans l'eau. Le carbonate et le sulfate cristallisent avec de l'eau et s'effleurissent à l'air.

Ils résistent à l'action de la *chaleur* rouge.

Au *chalumeau*, sur le fil de platine, ils communiquent à la flamme une coloration d'un jaune vif, même en présence de beaucoup de sels de potasse.

Le *bichlorure de platine* et l'*acide tartrique* ne les précipitent pas; cependant, si les liqueurs sont très-concentrées, il peut s'y former à la longue des aiguilles ou des prismes de bitartrate de soude, aisés à distinguer du précipité grenu produit par les sels de potasse ou d'ammoniaque.

Le *sulfate d'alumine* ne précipite pas les sels de soude.

L'*antimoniate de potasse* précipite les solutions des sels de soude en blanc cristallin, si elles ne sont pas trop

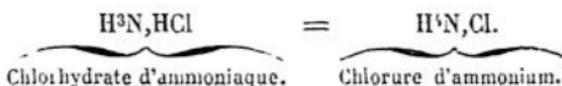
étendues et qu'elles soient neutres ou légèrement alcalines. L'agitation du mélange, avec une baguette, accélère la formation du précipité. Toutefois la présence du carbonate de potasse peut empêcher la précipitation, et il faut alors ajouter au liquide de l'acide chlorhydrique ou acétique, jusqu'à ce qu'il ne soit plus que légèrement alcalin; de même, si le liquide à examiner était acide, le réactif en serait décomposé et donnerait aussi une fausse indication. Dans ce dernier cas, il faudrait d'abord neutraliser par la potasse le liquide acide.

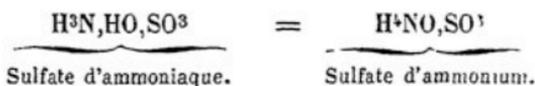
Sont caractéristiques pour les sels de soude : la coloration de la flamme du chalumeau, la réaction de l'antimoniate de potasse, et les réactions négatives avec les autres réactifs.

283. Les combinaisons du sodium sont très-répandues. Les plantes marines donnent, par la combustion, des *cendres*, contenant des quantités plus ou moins grandes de sels de soude, notamment de carbonate de soude. Le *sel marin* ou chlorure de sodium est la combinaison sodique la plus commune. Outre le carbonate et le chlorure, le sulfate ou *sel de Glauber* et le biborate ou *borax* sont les sels de soude qui présentent le plus d'applications.

### AMMONIUM.

284. Les combinaisons de l'ammoniaque ( $\text{NH}^3$ ) peuvent être considérées comme formées par un métal composé, l'ammonium ( $\text{NH}^4$ ), susceptible de remplacer les métaux simples dans les autres sels :





L'ammoniaque est un gaz incolore, éteignant les corps en combustion, et donnant d'abondantes vapeurs blanches par l'approche d'une baguette humectée d'acide chlorhydrique, nitrique, ou acétique concentré. Elle est excessivement soluble dans l'eau; la solution bleuit le tournesol rougi par les acides, et perd son ammoniaque par l'ébullition.

Les sels ammoniacaux sont incolores, et en général fort solubles. Ils sont isomorphes avec les sels de potasse correspondants.

La *chaleur* volatilise ou décompose tous les sels ammoniacaux.

La *potasse* ou la *chaux*, broyées avec un sel d'ammoniaque, en dégagent des vapeurs alcalines, reconnaissables à leur action sur le tournesol rouge et aux fumées blanches qu'elles produisent à l'approche de l'acide chlorhydrique.

Le *bichlorure de platine* précipite les sels d'ammoniaque comme les sels de potasse; mais le précipité laisse, par la calcination, du platine métallique pur.

L'*acide tartrique* en excès donne un précipité blanc et cristallin de bitartrate d'ammoniaque, soluble dans beaucoup d'eau et dans les alcalis.

Le *sulfate d'alumine* se comporte avec les sels ammoniacaux, comme avec les sels de potasse.

L'*acide phosphomolybdique* (dissolution des acides phosphorique et molybdique dans l'acide chlorhydrique), produit dans les sels ammoniacaux un préci-

pité jaune, soluble dans la potasse (M. SONNENSCHNEIN).

Sont caractéristiques pour les sels d'ammoniaque : leur volatilité, et le dégagement d'ammoniaque auquel ils donnent lieu par la chaux ou la potasse.

285. L'ammoniaque et les sels ammoniacaux se produisent, en général, par la putréfaction et par la distillation sèche des matières organiques azotées. Le carbonate et le chlorhydrate sont les deux sels ammoniacaux les plus communs. Le nitrate d'ammoniaque sert dans les laboratoires de chimie pour la préparation du protoxyde d'azote.

#### B. Bases organiques.

286. Parmi les alcalis organiques, nous ne prendrons en considération que les plus importants, savoir :

PREMIER GROUPE. — Alcalis huileux et volatils. Il comprend : l'*aniline* et la *nicotine*.

DEUXIÈME GROUPE. — Alcalis solides et en partie non volatils. Il comprend : la *morphine*, la *narcotine*, la *strychnine*, la *brucine*, la *quinine* et la *cinchonine*.

Tous ces alcalis sont séparés de leurs sels par les alcalis minéraux. Leur solution précipite par le bichlorure de platine, comme les solutions de potasse et d'ammoniaque ; l'acide phosphomolybdique donne avec elles un précipité semblable à celui qu'il produit avec les sels ammoniacaux.

#### PREMIER GROUPE.

Alcalis huileux et volatils.

#### ANILINE.

287. L'aniline ( $C^{12}H^7N$ ) est une huile incolore, très-

réfringente, plus pesante que l'eau, d'une forte odeur aromatique, d'une saveur âcre et brûlante. Elle est peu soluble dans l'eau, mais elle se mélange en toutes proportions avec l'alcool et l'éther; sa solution n'agit pas sur la lumière polarisée. Elle bout à 182 degrés; à l'état de pureté, elle ne bleuit pas le tournesol rougi par les acides. Elle jaunit au contact de l'air.

Les *acides* la dissolvent aisément. Les sels d'aniline sont presque tous solubles, et cristallisent dans l'alcool ou dans l'eau. Ils sont généralement incolores; toutefois, ils rougissent au contact de l'air, surtout quand ils sont humides, et prennent alors une légère odeur.

La *potasse* et les *carbonates alcalins*, ajoutés à la solution des sels d'aniline, en séparent de l'aniline huileuse.

L'*acide nitrique* étendu ne décompose pas l'aniline; mais si l'on verse sur elle quelques gouttes d'acide nitrique fumant, elle se colore en bleu foncé; la chaleur la plus douce fait passer cette teinte au jaune, et détermine bientôt une réaction très-vive, ayant pour résultat la formation de cristaux jaunes d'acide picrique.

Les *sels de zinc, d'alumine et de fer* sont précipités par l'aniline.

Le *nitrate d'argent* et le *nitrate de mercure* n'en sont pas précipités.

Le *bichlorure de platine* donne, avec la solution de l'aniline dans l'acide chlorhydrique, un précipité orangé et cristallin de chloroplatinate d'aniline; la solution aqueuse de ce précipité noircit par l'ébullition, en déposant du platine métallique.

Le *bichlorure de mercure* donne, avec la solution alcoolique de l'aniline, un précipité blanc cristallin.

Lorsqu'on fait agir du *chlore* sur l'aniline dissoute dans l'acide chlorhydrique, le liquide se colore en violet, se trouble, et sépare une masse brune et résinoïde.

Le *chlorure de chaux* colore l'aniline en bleu violacé; cette teinte est très-fugace et passe rapidement au rouge sale, surtout au contact des acides.

Lorsqu'on mélange une petite quantité d'un sel d'aniline avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, puis avec une goutte d'une solution de *chromate de potasse*, on voit apparaître, au bout de quelques minutes, une belle couleur bleue qui disparaît bientôt après.

La coloration bleue que l'aniline éprouve au contact des agents d'oxydation est caractéristique pour cet alcali.

L'aniline est contenue dans les huiles alcalines du goudron de houille; elle se produit par la métamorphose d'un grand nombre de substances organiques: on l'obtient notamment en distillant l'indigo avec de l'hydrate de potasse.

### NICOTINE.

288. La nicotine ( $C^{20}H^{14}N^2$ ) constitue un liquide oléagineux, incolore, transparent, assez fluide, plus pesant que l'eau, d'une saveur très-brûlante, d'une odeur rappelant celle du tabac. Elle jaunit avec le temps, brunit et s'épaissit peu à peu au contact de l'air. Elle est fort soluble dans l'eau, l'alcool et les huiles grasses, ainsi que dans l'éther qui l'enlève aisément à sa solution aqueuse. Sa solution dévie énergiquement vers la gauche le plan de polarisation de la lumière. La nicotine bout à 250 degrés environ en s'altérant légèrement et en répandant des vapeurs très-irritantes.

Elle est extrêmement vénéneuse.

Les acides dissolvent aisément la nicotine. Les sels de nicotine sont en général très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther, difficilement cristallisables et même déliquescents. A l'état de pureté, ils n'ont pas d'odeur, mais ils ont une saveur âcre, semblable à celle du tabac.

La *potasse* et les *carbonates alcalins* les décomposent ; mais la nicotine, mise en liberté, reste en dissolution.

Lorsqu'on approche de la nicotine une baguette humectée d'*acide chlorhydrique*, il se produit des vapeurs blanches, comme avec l'ammoniaque. Bouillie avec de l'acide chlorhydrique, la nicotine se colore en violet.

L'*acide nitrique*, étant chauffé avec la nicotine, la décompose en produisant une liqueur rouge.

Les *sels de zinc* précipitent en blanc par la nicotine ; le précipité se dissout dans un excès d'alcali.

Les *sels de fer* au maximum sont précipités en jaune.

L'*acétate de plomb* précipite en blanc.

Le *bichlorure de platine* étant ajouté à une solution aqueuse de nicotine neutralisée par l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité jaune et cristallin de chloroplatinate de nicotine, peu soluble dans l'eau froide, entièrement insoluble dans l'alcool et l'éther, fort soluble dans un léger excès de nicotine, entièrement soluble à chaud dans l'acide chlorhydrique. Si les liqueurs sont étendues, le bichlorure de platine donne des prismes rhomboïdaux obliques.

Le *bichlorure de mercure* précipite en blanc cristallin la solution aqueuse de la nicotine.

Le *chllore* agit énergiquement sur la nicotine, en produisant une liqueur rouge de sang.

La nicotine est contenue dans le tabac, probablement à l'état de malate et de citrate.

## DEUXIÈME GROUPE.

Alcalis solides et en partie non volatils.

**MORPHINE.**

289. La morphine ( $C^{34}H^{19}NO^6 + 2Aq$ ) se présente sous la forme de petits prismes incolores, fort peu solubles dans l'eau; les cristaux fondent par la chaleur en perdant de l'eau de cristallisation. A froid, l'alcool ne la dissout que fort peu; il en prend davantage à l'ébullition; la solution, fort amère et vénéneuse, ramène au bleu le tournesol rougi par les acides. Elle dévie beaucoup à gauche le plan de polarisation de la lumière. L'éther ne dissout presque pas la morphine.

Les acides dissolvent la morphine. Les sels de morphine sont généralement cristallisés, fort solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther.

La *potasse* aqueuse précipite la morphine de ses sels; le précipité se redissout dans un excès de potasse.

L'*ammoniaque* les précipite également, mais le précipité ne se dissout pas aisément dans un excès d'ammoniaque.

L'*eau de chaux* se comporte comme la potasse.

Les *carbonates alcalins* précipitent les sels de morphine, mais ne redissolvent pas le précipité.

Lorsqu'on dissout la morphine dans un excès d'*acide*

*sulfurique* dilué, qu'on évapore la liqueur acide jusqu'à ce qu'elle commence à se décomposer, et qu'on y verse ensuite de l'eau, il se forme un précipité blanc, caillebotté; ce produit verdit par la dessiccation à 150 degrés.

L'*acide nitrique* concentré colore la morphine en rouge orangé; cette teinte passe peu à peu au jaune.

Lorsqu'on fait passer du *chlore* dans la morphine délayée dans l'eau, elle prend d'abord une teinte orangée, puis elle se dissout entièrement; si l'on continue d'y faire arriver du chlore, la liqueur se colore en jaune, en même temps qu'il se sépare des flocons.

L'*acide acétique* dissout aisément la morphine en se combinant avec elle. L'acétate de morphine forme des aiguilles très-solubles dans l'eau; sa solution se décompose en partie par l'évaporation en dégageant de l'acide acétique.

Le *chlorure d'or* colore les solutions de morphine en bleu ou en vert par l'effet de la réduction du métal.

Le *bichlorure de platine* produit, dans les solutions de morphine, un précipité jaune, caillebotté, qui se ramollit dans l'eau chaude, et devient résineux.

Le *bichlorure de mercure* produit, dans la solution du chlorhydrate de morphine, un précipité blanc cristallin.

Le *nitrate d'argent* est réduit, au bout de quelque temps, par les solutions de morphine.

Les *sels de fer* au maximum subissent une réduction semblable, qui est caractéristique pour la morphine. Lorsqu'on la projette en poudre dans une solution concentrée et peu acide de sulfate de sesquioxyde de fer, elle se colore en bleu foncé. Cette teinte n'est pas persistante;

elle disparaît par un excès d'acide, par l'action de la chaleur, et même par l'addition de l'alcool.

La morphine est contenue dans l'opium où elle est accompagnée de narcotine et de plusieurs autres alcalis (290 bis). Elle est employée en médecine comme calmante, le plus ordinairement sous forme de pilules.

### NARCOTINE.

290. La narcotine ( $C^{46}H^{25}NO^{14}$ ) cristallise en prismes droits à base rhombe ou en aiguilles groupées en faisceaux, incolores, transparentes et brillantes, ne renfermant pas d'eau de cristallisation. Elle est insoluble dans l'eau froide; l'eau bouillante en dissout  $\frac{1}{7000}$ . Elle est peu soluble dans l'éther et dans l'alcool. Les solutions sont amères, vénéneuses, et n'offrent pas de réaction alcaline aux papiers; elles dévient fortement à gauche le plan de polarisation de la lumière; les acides modifient considérablement ce pouvoir rotatoire et font passer la déviation à droite.

Les acides dissolvent aisément la narcotine.

Les sels de narcotine sont fort peu stables; leur solution dépose, par l'évaporation, la plus grande partie de l'alcali. Souvent ils se décomposent déjà par l'addition de l'eau. Ils rougissent le tournesol.

La *potasse* et l'*ammoniaque* précipitent les solutions de narcotine dans les acides, et ne dissolvent pas l'alcali.

Les *carbonates alcalins* se comportent de même.

L'*acide sulfurique* concentré dissout la narcotine avec une couleur jaune; à chaud, la solution brunit. Lorsqu'on chauffe de la narcotine avec de l'acide sulfurique étendu

d'eau, on obtient une dissolution qui devient vert foncé par une plus forte chaleur.

L'*acide nitrique* dilué dissout à froid la narcotine sans la décomposer; à chaud, la solution jaunit. Avec l'*acide nitrique* concentré la réaction est violente: il se dégage d'abondantes vapeurs rutilantes, en même temps qu'il se produit une matière rouge résineuse.

Les *sels de fer* au maximum ne colorent pas en bleu la solution de la narcotine.

Le *bichlorure de platine* précipite en jaune la solution de la narcotine dans l'*acide chlorhydrique*.

290 bis. Outre la narcotine et la morphine, l'opium contient plusieurs autres alcalis cristallisables, savoir: la *codéine*, la *thébaïne*, la *papavérine*, et la *narcéine*.

Voici un tableau indiquant les différences de solubilité que présentent ces alcalis, ainsi que la morphine et la narcotine:

	EAU.	ALCOOL.	ÉTHÉR.	POTASSE.
MORPHINE ..	{ Très-peu soluble. }	{ Assez soluble. }	{ Presque insoluble. }	{ Soluble dans un excès. }
CODÉINE....	Soluble.	Fort soluble.	Fort soluble	{ Insoluble dans la potasse concentrée. }
THÉBAÏNE...	Insoluble.	Soluble.	Soluble.	{ Soluble dans la potasse faible. }
PAPAVÉRINE.	Insoluble.	Soluble.	Soluble.	Insoluble.
NARCÉINE. .	{ Très-peu soluble. }	{ Soluble. }	{ Insoluble. }	{ Soluble dans la potasse faible. }
NARCOTINE..	{ Presque insoluble. }	{ Soluble. }	{ Soluble. }	Insoluble.

**STRYCHNINE.**

291. La strychnine ( $C^{42}H^{22}N^2O^4$ ) se présente sous la forme de prismes quadrilatères terminés par des faces octaédriques ; elle est incolore, sans odeur, fort amère et d'un arrière-goût extrêmement désagréable. Elle est presque insoluble dans l'eau, fort soluble dans l'alcool ordinaire, presque insoluble dans l'alcool absolu, insoluble dans l'éther. Sa solution dévie fortement à gauche le plan de polarisation de la lumière. Elle ne renferme pas d'eau de cristallisation.

Elle est extrêmement vénéneuse.

Les acides dissolvent aisément la strychnine.

Les sels de strychnine sont en grande partie cristallisables et solubles dans l'eau ; leur saveur est extrêmement amère.

La *potasse* et les *carbonates alcalins* produisent dans la solution des sels de strychnine un précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif. Vu au microscope, ce précipité paraît composé d'aiguilles entrelacées.

L'*ammoniaque* précipite également les sels de strychnine, mais le précipité est soluble dans un excès d'ammoniaque ; la solution ammoniacale le laisse déposer à la longue sous forme de petites aiguilles.

L'*acide nitrique* ne colore pas en rouge la strychnine comme la brucine. Si l'acide nitrique est concentré, la strychnine ne prend à froid qu'une teinte jaune. Lorsqu'on la chauffe légèrement avec de l'acide nitrique concentré, il ne se développe pas de vapeurs rutilantes, mais on obtient une substance jaune-brunâtre, qui, refroidie, se présente à l'état d'une masse onctueuse ; celle-ci, ver-

sée dans l'eau, se transforme en caillots de la couleur du jaune de chrome.

Triturée avec quelques parcelles de *bioxyde de plomb* puce, au contact de l'acide sulfurique très-concentré, la strychnine se colore en bleu, passant rapidement au violet, puis peu à peu au rouge, et enfin, après quelques heures, au jaune-serin. L'eau détruit la coloration violette en la faisant passer au rouge, puis au jaune.

Le *chromate de potasse* en poudre produit les mêmes teintes que le bioxyde de plomb dans la solution sulfurique de la strychnine.

Le *chlore* précipite les sels de strychnine en blanc.

Le *bichlorure de platine* produit, dans la solution du chlorhydrate de strychnine, un précipité jaune clair, presque insoluble dans l'eau et l'éther, peu soluble dans l'alcool faible et bouillant.

Le *bichlorure de mercure* produit, dans la solution de la strychnine dans l'alcool faible, un précipité blanc et cristallin, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le *sulfocyanure de potassium* produit dans les solutions concentrées de strychnine, un précipité blanc et cristallin.

Sont caractéristiques pour la strychnine : les réactions du chlore et du bioxyde de plomb puce.

La strychnine est contenue dans la semence et l'écorce du vomiquier, dans la fève de saint Ignace, et dans le bois de couleuvre. On la trouve également dans l'upas tieuté, extrait préparé avec l'écorce d'une espèce de *strychnos*, et dont se servent les naturels des îles Moluques et de la Sonde pour empoisonner leurs flèches.

**BRUCINE.**

292. La brucine ( $C^{46}H^{26}N^2O^8 + 8Aq$ ) accompagne la strychnine dans les substances que nous venons d'indiquer. Elle se présente ordinairement en prismes rhomboïdaux obliques, quelquefois agglomérés sous forme de champignons ; par une cristallisation rapide, on l'obtient en paillettes semblables à l'acide borique. Elle est sans odeur, mais elle possède une saveur amère. Les cristaux renferment de l'eau, et s'effleurissent dans l'air sec ; ils fondent dans leur eau de cristallisation à quelques degrés au-dessus de  $100^{\circ}$ . La brucine est soluble, en petite quantité, dans l'eau bouillante ; elle est fort soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther ; la solution dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière.

Elle est vénéneuse, mais moins que la strychnine.

Les acides dissolvent aisément la brucine. Les sels de brucine sont, pour la plupart, cristallisés et très-solubles dans l'eau ; ils ont tous une saveur fort amère.

La *potasse* et les *carbonates alcalins* produisent dans la solution des sels de brucine, un précipité blanc insoluble dans un excès de réactif. Récemment formé, ce précipité se présente au microscope sous la forme de petits grains qui, en s'hydratant peu à peu, se transforment en aiguilles radiées.

L'*ammoniaque* produit un précipité semblable, d'abord formé de gouttelettes huileuses qui se concrètent peu à peu en petites aiguilles. Si l'on emploie un excès d'ammoniaque, le précipité se redissout, mais pour se déposer de nouveau, au bout de quelque temps, à l'état cristallin ;

la brucine ainsi précipitée ne se dissout plus dans l'ammoniaque.

L'*acide sulfurique* concentré colore la brucine en rose ; cette teinte passe peu à peu au jaune, et au vert jaunâtre.

L'*acide nitrique* concentré colore la brucine en rouge foncé, en dégageant un gaz (nitrite de méthyle) ayant l'odeur de pommes de reinette ; si l'on chauffe le mélange, la teinte passe à l'orangé, puis au jaune. Les sels de brucine se comportent de même. La coloration jaune passe au violet foncé, si l'on ajoute à la liqueur chaude une solution de protochlorure d'étain ou de sulfhydrate d'ammoniaque.

Le *chlore* ne trouble pas immédiatement la solution de brucine, mais il la colore en jaune et finalement en rouge ; cette dernière nuance pâlit peu à peu en même temps qu'il se précipite des flocons jaunâtres.

Le *bichlorure de platine* produit, dans la solution des sels de brucine, un précipité jaune de chloroplatinate de brucine.

Le *bichlorure de mercure* y forme un précipité blanc et cristallin de chloromercurate de brucine.

Le *sulfocyanure de potassium* produit dans la solution concentrée des sels de brucine un précipité blanc et cristallin de sulfocyanhydrate de brucine ; si les liqueurs sont étendues, le précipité n'apparaît qu'au bout de quelque temps.

La réaction de l'acide nitrique est caractéristique pour la brucine.

### QUININE.

293. Précipitée, par un alcali minéral, de la solution

aqueuse d'un de ses sels, la quinine ( $C^{40}H^{24}N^2O^4 + 6 Aq$ ) se présente sous la forme d'une masse blanche et caillottée, poreuse et friable à l'état sec ; elle est fort amère, mais sans odeur. Elle fond à 120 degrés en dégageant son eau de cristallisation. Elle est peu soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau bouillante ; elle est fort soluble dans l'alcool, et bien plus soluble dans l'éther que la cinchonine. Sa solution alcoolique dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière ; elle ramène au bleu le tournesol rougi par les acides.

Les *acides* dissolvent aisément la quinine. Les sels de quinine sont cristallisés, et généralement moins solubles dans l'eau que les sels de cinchonine correspondants ; ils possèdent une saveur fort amère.

La *potasse* et les *carbonates alcalins* produisent dans les sels de quinine un précipité blanc insoluble dans un excès de réactif. Bouillie avec une lessive de potasse fort concentrée, la quinine dégage un alcali huileux (quinoleine), doué d'une odeur âcre et désagréable, qui rappelle celle de l'essence d'amandes amères.

L'*ammoniaque* les précipite aussi, mais le précipité n'est pas tout à fait insoluble dans l'ammoniaque. Si l'on ajoute cet alcali en excès à une solution étendue de sulfate de quinine, et qu'on abandonne le mélange à lui-même, on voit se former à la surface de fines aiguilles de quinine cristallisée.

L'*acide sulfurique* concentré dissout la quinine sans se colorer.

L'*acide nitrique* concentré se comporte de même ; à chaud, la solution jaunit.

Lorsqu'on ajoute de l'*eau chlorée* à la solution du sul-

fate de quinine, puis quelques gouttes d'*ammoniaque*, il se produit une belle coloration verte. Si l'on a évité l'emploi d'un excès d'*ammoniaque*, la liqueur, par l'addition de quelques nouvelles gouttes d'eau chlorée, devient violette et finalement d'un rouge foncé.

Lorsqu'on verse de l'eau chlorée concentrée et exempte d'acide chlorhydrique dans une solution concentrée de sulfate de quinine, de manière à la rendre un peu jaunâtre, et qu'on y ajoute ensuite du *ferrocyanure de potassium* en poudre fine jusqu'à ce qu'elle se colore en rose clair, cette teinte devient bientôt d'un rouge foncé, surtout par l'addition d'une plus grande quantité de ferrocyanure.

Le *bichlorure de platine* étant ajouté à la solution de la quinine dans un léger excès d'acide chlorhydrique, il se produit un précipité jaunâtre et floconneux qui, par l'agitation, devient orangé et cristallin, gagne le fond du vase et s'attache aux parois.

Le *bichlorure de mercure*, en solution alcoolique, produit un précipité blanc et cristallin dans une solution également alcoolique de quinine.

Est caractéristique pour la quinine : la réaction de l'eau chlorée et de l'*ammoniaque*. La solubilité de la quinine dans l'éther la distingue de la cinchonine.

294. C'est particulièrement à la quinine que les écorces de quinine doivent leur vertu fébrifuge; elle y est accompagnée de quantités variables de cinchonine. Les quinquinas jaunes, parmi lesquels il faut surtout citer le quinquina dit calysaya ou royal, sont renommés par la prédominance de la quinine, les quinquinas rouges renferment à la fois de la quinine et de la cinchonine; les

quinquinas gris contiennent principalement de la cinchonine, avec des quantités de quinine très-faibles. Ces deux alcalis sont contenus dans les quinquinas en combinaison avec l'acide quinique et avec un tannin particulier (acide quinoannique).

On trouve aussi, dans les quinquinas, de la *quinidine*, alcali cristallisable, isomère de la quinine, et se comportant comme elle avec l'eau chlorée et l'ammoniaque, ainsi que de la *cinchonidine*, alcali cristallisable, isomère de la cinchonine.

Le *sulfate de quinine* est un médicament employé surtout pour la guérison de la fièvre (1).

### CINCHONINE.

295. La cinchonine ( $C^{40}H^{24}N^2O^3$ ) se présente sous la forme de prismes quadrilatères ou d'aiguilles déliées, ne renfermant pas d'eau de cristallisation. Elle est insoluble dans l'eau froide, extrêmement peu soluble dans l'eau bouillante ; sa solubilité dans l'alcool est beaucoup moindre que celle de la quinine ; elle est presque insoluble dans l'éther. Ses solutions possèdent une réaction alcaline, et dévient fortement à droite le plan de polarisation de la lumière. Elle fond à 165 degrés en un liquide incolore qui devient cristallin par le refroidissement ; une partie de l'alcali se sublime à une température plus élevée, sous forme de paillettes, en répandant une odeur aromatique.

Les *acides* dissolvent aisément la cinchonine. Les sels

(1) Voy. dans la CINQUIÈME PARTIE, *Essai du sulfate de quinine*.

de cinchonine sont amers et ressemblent beaucoup aux sels de quinine.

La *potasse*, l'*ammoniaque* et les *carbonates alcalins* produisent, dans les sels de cinchonine, un précipité blanc amorphe, insoluble dans un excès de réactif. Par l'ébullition avec de la potasse très-concentrée, la cinchonine produit le même alcali huileux que la quinine.

L'*acide sulfurique* et l'*acide nitrique* dissolvent la cinchonine sans la colorer.

L'*eau chlorée* et l'*ammoniaque* ne donnent pas, avec la cinchonine, la coloration verte caractéristique pour la quinine.

Le *bichlorure de platine* et le *bichlorure de mercure* se comportent avec la cinchonine comme avec la quinine.

## II

### CARACTÈRES DES ACIDES

#### A. Acides minéraux.

296. On peut diviser les acides minéraux en trois groupes :

PREMIER GROUPE. — Acides dont les solutions neutres précipitent par le chlorure de baryum. Il comprend : les *acides arsénieux, arsénique, chromique, sulfurique, phosphorique, borique, fluorhydrique, carbonique* et *silicique*.

DEUXIÈME GROUPE. — Acides dont les solutions neutres ne précipitent pas par le chlorure de baryum, mais précipitent par le nitrate d'argent. Il comprend : les *acides sulfhydrique, chlorhydrique, bromhydrique* et *iodhydrique*.

TROISIÈME GROUPE. — Acides dont les solutions ne précipitent ni par le chlorure de baryum ni par le nitrate d'argent. Il comprend : les *acides nitrique et chlorique*.

## PREMIER GROUPE.

Acides dont les solutions neutres précipitent par le chlorure de baryum.

*Acides arsénieux, arsénique, chromique, sulfurique, phosphorique, borique, fluorhydrique, carbonique, silicique.*

## ACIDE ARSÉNIEUX.

297. L'acide arsénieux qu'on sépare des arsénites est anhydre et se présente sous la forme d'une masse tantôt transparente et vitreuse, tantôt blanche et opaque comme la porcelaine. Il est volatil sans décomposition ; il est peu soluble dans l'eau, mais il se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique et dans la potasse. Il s'obtient sous forme d'octaèdres réguliers par le refroidissement d'une solution dans l'acide chlorhydrique bouillant.

Les arsénites à base de métal alcalin sont seuls solubles dans l'eau ; les autres se dissolvent dans l'acide chlorhydrique.

La *chaleur* rouge décompose tous les arsénites en arséniates et en arsenic métallique.

Lorsqu'on traite l'acide arsénieux ou un arsénite au *chalumeau*, dans la flamme intérieure et sur le charbon, surtout après l'addition d'un peu de carbonate de soude, il se développe une odeur d'ail très-prononcée.

Mêlés à l'état sec avec du charbon et un peu de carbonate de soude, ou mieux, avec du cyanure de potas-

sium, et chauffés dans un petit tube fermé par un bout, les arsénites donnent un sublimé d'arsenic métallique.

Si l'on calcine dans un petit tube fermé par un bout, un mélange d'acide arsénieux et d'acétate de potasse, il se forme de l'oxyde de cacodyle (alcarsine), dont l'odeur caractéristique permet de reconnaître les moindres traces d'arsenic.

L'*hydrogène sulfuré* ne précipite presque pas les arsénites neutres, mais par l'addition d'un acide, il se forme un précipité jaune de sulfure d'arsenic ( $\text{AsS}^3$ ), fort soluble dans la potasse caustique ou carbonatée, dans l'ammoniaque caustique ou carbonatée, et dans les sulfures alcalins, mais insoluble dans l'acide chlorhydrique même bouillant. Si l'on ajoute une quantité suffisante de nitrate d'argent, à la solution ammoniacale de sulfure d'arsenic, il se fait un précipité de sulfure d'argent, tandis que tout l'arsenic reste dans la liqueur sous forme d'arsénite d'argent :



Par la neutralisation avec de l'acide nitrique ce sel se précipite avec sa couleur jaune caractéristique. Cette réaction peut être employée avec avantage, toutes les fois qu'on voudra transformer du sulfure d'arsenic en acide arsénieux, l'argent se laissant facilement éliminer par l'acide chlorhydrique.

Le *nitrate d'argent* produit dans les arsénites neutres, un précipité jaune d'arsénite d'argent ( $\text{AsO}^3, 2\text{AgO}$ ) ; si la solution est acide, il faut précipiter par du nitrate d'argent ammoniacal.

Le *sulfate de cuivre* (ou sulfate de cuivre ammoniacal,

dans les solutions acides) donne un précipité vert jaunâtre d'arsénite de cuivre ( $\text{AsO}_3, 2\text{CuO}$ ).

Les arsénites passent aisément à l'état d'arséniates : quand on verse de la potasse dans un arsénite alcalin, et ensuite, peu à peu, une solution de sulfate de cuivre ( $\text{SO}_3, \text{CuO}$ ), il se précipite, par l'ébullition, du protoxyde de cuivre rouge ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ).

Une lame de zinc réduit à l'état métallique la solution de l'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique.

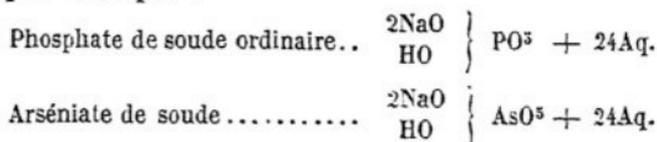
Sont caractéristiques pour les arsénites : la réaction au chalumeau, celles de l'hydrogène sulfuré, du nitrate d'argent et du sulfate de cuivre.

### ACIDE ARSÉNIQUE.

298. L'acide arsénique ( $\text{AsO}_5, 3\text{HO}$ ) est une masse incolore et déliquescente, qu'une température élevée décompose en oxygène et en acide arsénieux.

Il n'y a de solubles que les arséniates à base de métal alcalin. On rend solubles les arséniates qui ne se dissolvent pas dans l'eau, en les faisant fondre avec du carbonate de soude; il se produit alors de l'arséniat de soude par l'effet d'une double décomposition.

Les arséniates cristallisés sont isomorphes avec les phosphates tribasiques correspondants, et présentent une composition analogue à celle de ces derniers sels. Ainsi on a, par exemple :



La plupart des arséniates neutres résistent à la *chaleur*,

sans se décomposer, mais les sels acides dégagent alors de l'acide arsénieux et de l'oxygène.

Les arséniates se comportent comme les arsénites, au chalumeau et avec le charbon.

L'*hydrogène sulfuré* ne précipite les arséniates que dans une liqueur acide à l'état jaune (quintisulfure  $\text{AsS}^5$ ), soluble dans les sulfures alcalins; lorsque la liqueur est étendue, le précipité ne se forme qu'à la longue; la chaleur en favorise la formation. Il se dissout aisément dans les alcalis caustiques ou carbonatés, mais l'acide chlorhydrique ne le dissout pas.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* produit dans la solution des arséniates neutres ou alcalins du quintisulfure d'arsenic qui reste en dissolution dans le sulfure alcalin; l'addition d'un acide minéral en précipite le quintisulfure.

Le *nitrate d'argent*, ou le nitrate d'argent ammoniacal, donne un précipité rouge brun d'arséniate d'argent ( $\text{AsO}^5, 3\text{AgO}$ ), soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque, qui ne donne pas de protoxyde de cuivre quand on le chauffe avec de la potasse caustique.

Le *nitrate acide de bismuth* donne un précipité blanc d'arséniate de bismuth ( $\text{BiO}^3, \text{AsO}^5$ ), très-peu soluble dans l'acide nitrique étendu.

Le *sulfate de cuivre* (ou de cuivre ammoniacal) donne un précipité bleu verdâtre d'arséniate de cuivre ( $\text{AsO}^5, 2\text{CuO}, \text{HO}$ ).

Une lame de *zinc* réduit à l'état métallique la solution de l'acide arsénique dans l'acide chlorhydrique.

Sont caractéristiques pour les arséniates: la réaction au chalumeau, celles de l'hydrogène sulfuré, du nitrate d'argent et du sulfate de cuivre.

Nous avons déjà énuméré plus haut (241) les combinaisons arsenicales qu'on rencontre dans la nature.

### ACIDE CHROMIQUE.

299. L'acide chromique s'obtient à l'état anhydre ( $\text{CrO}_3$ ) en belles aiguilles rouges, fort déliquescentes, et se dissolvant dans l'eau avec une couleur rouge brun. Il se décompose au rouge en oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) et en oxygène.

Les chromates sont tous colorés en jaune (sels neutres,  $\text{CrO}_3, \text{MO}$ ) ou en rouge (sels acides, bichromates,  $2\text{CrO}_3, \text{MO}$ ); ceux à base de métal alcalin sont solubles dans l'eau et indécomposables par la *chaleur* rouge; les autres chromates sont insolubles dans l'eau, et se décomposent le plus souvent au rouge.

Au *chalumeau*, dans la flamme intérieure, avec le borax ou le sel de phosphore, les chromates donnent des perles vertes.

Fondus avec du *carbonate de soude* et du *salpêtre*, tous les chromates insolubles deviennent solubles dans l'eau: il se produit, dans ces circonstances, du chromate à base d'alcali, par l'effet d'une double décomposition.

Les *acides* font passer au rouge la solution des chromates jaunes en les transformant en bichromates.

L'*hydrogène sulfuré* décompose la solution acide des chromates en donnant un dépôt de soufre, et un sel de chrome vert qui reste en dissolution; si la solution ne renferme pas d'acide libre, le précipité est gris verdâtre et renferme de l'oxyde de chrome.

L'*acide chlorhydrique mêlé d'alcool*, l'*acide sulfureux*, l'*acide tartrique*, etc., réduisent aussi les chromates,

surtout à chaud, et les convertissent en sels chromiques dont la solution est verte.

Le *chlorure de baryum* précipite les chromates en blanc jaunâtre (chromate de baryte,  $\text{CrO}^3, \text{BaO}$ ), soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide nitrique.

Le *nitrate d'argent* y produit un précipité pourpre foncé de chromate d'argent ( $\text{CrO}^3, \text{AgO}$ ), soluble dans l'acide nitrique, dans l'ammoniaque, et dans l'hyposulfite de soude.

L'*acétate de plomb* donne un précipité jaune de chromate de plomb ( $\text{CrO}^3, \text{PbO}$ ), soluble dans la potasse, peu soluble dans l'acide nitrique dilué, insoluble dans l'hyposulfite de soude.

Le *protonitrate de mercure* produit un précipité rouge-brûlé de protochromate de mercure qui donne, par la calcination, un résidu d'oxyde de chrome vert.

Sont caractéristiques pour les chromates : leur coloration, leur facile réduction à l'état de sels de chrome, et leur manière de se comporter au chalumeau.

Parmi les chromates naturels, le *plomb rouge* ou *plomb chromaté* ( $\text{CrO}^3, \text{PbO}$ ) est surtout remarquable; on le rencontre en cristaux d'une belle couleur rouge, en Sibérie et au Brésil.

Le chromate de potasse neutre et le bichromate de potasse sont les deux chromates artificiels qui servent à la préparation des autres chromates; on les obtient en traitant par le nitre le fer chromé (271).

### ACIDE SULFURIQUE.

300. L'acide sulfurique concentré ( $\text{SO}^3, \text{HO}$ ) est un liquide huileux, incolore, limpide, sans odeur, et plus pe-

sant que l'eau ; il se combine avec l'eau en s'échauffant considérablement ; il charbonne le bois, le papier et beaucoup d'autres matières organiques. L'acide anhydre ( $\text{SO}^3$ ) est une masse fibreuse, cristallisée, qui répand à l'air d'abondantes fumées, en attirant l'humidité.

La plupart des sulfates neutres ( $\text{SO}^3, \text{MO}$ ) et des sulfates acides ( $2\text{SO}^3, \text{MO}$ ) sont solubles dans l'eau ; les sous-sulfates ( $\text{SO}^3, n\text{MO}$ ) sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides. Le sulfate de chaux est fort peu soluble dans l'eau, le sulfate de strontiane l'est encore moins, le sulfate de baryte est tout à fait insoluble. Le sulfate de plomb est également insoluble dans l'eau.

Tous les sulfates sont insolubles dans l'*alcool*.

Les sulfates à base de métal alcalin, terreux, ou de plomb ne se décomposent pas par la *chaleur* ; tous les autres se décomposent en dégageant soit de l'acide sulfurique, soit de l'acide sulfureux et de l'oxygène.

Fortement chauffés dans la flamme intérieure du *châleau*, sur du charbon et en présence du carbonate de soude, les sulfates donnent naissance à du sulfure de sodium qui noircit l'argent poli, humecté d'eau, et dégage de l'hydrogène sulfuré par les acides.

Les sulfates se décomposent par la calcination avec du *charbon*, en donnant du sulfure ou de l'acide sulfureux.

Les sulfates insolubles sont décomposés par les *carbonates alcalins*, entièrement par la fusion, et en partie par l'ébullition : ils donnent alors du sulfate alcalin soluble.

Tous les sulfates solubles donnent par le *chlorure de baryum*, ou par un autre sel de baryte soluble quelconque,

un précipité blanc de sulfate de baryte, insoluble dans l'eau et dans les acides dilués.

L'*acétate de plomb* produit, dans la solution des sulfates, un précipité blanc de sulfate de plomb, peu soluble dans l'acide nitrique dilué, mais qui se dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant en se transformant en chlorure.

Est caractéristique pour les sulfates : la réaction des sels barytiques.

301. Les principaux sulfates qu'on rencontre dans la nature sont :

L'*aphtalose* ou *potasse sulfatée* ( $\text{SO}^3, \text{KO}$ ), minéral très-rare qui a été trouvé en petits mamelons sur des laves récentes du Vésuve.

L'*exanthalose* ou *soude sulfatée* ( $\text{SO}^3, \text{NaO} + 2\text{Aq}$ ), en efflorescence sur quelques laves du Vésuve, et en dissolution dans les eaux de plusieurs lacs de l'Autriche et de la basse-Hongrie.

La *thenardite* ou sulfate de soude anhydre ( $\text{SO}^3, \text{NaO}$ ), en petits cristaux, dans les salines d'Espartine, près de Madrid.

Le *spath pesant* ou *baryte sulfatée* (273).

La *célestine* ou *strontiane sulfatée* (275).

Le *gypse* ou *Pierre à plâtre* (277).

La *Pierre d'alun* (269).

L'*anglésite* ou *plomb sulfaté* ( $\text{SO}^3, \text{PbO}$ ), en octaèdres cunéiformes dans l'île d'Anglesea et dans plusieurs autres localités.

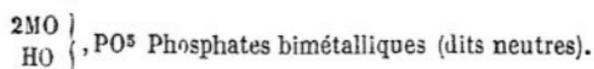
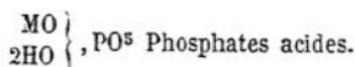
Les sulfates qu'on prépare artificiellement pour les besoins des arts, sont ceux à base de soude (*sel de Glauber*), d'alumine, d'alumine et de potasse (*alun*), de fer

(*vitriol vert*), de cuivre (*vitriol bleu*), et de zinc (*vitriol blanc*).

### ACIDE PHOSPHORIQUE.

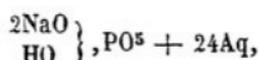
302. L'acide phosphorique ordinaire ( $\text{PO}^5, 3\text{HO}$ ) constitue des cristaux incolores et limpides, qui tombent à l'air en déliquescence et se convertissent en une liqueur sirupeuse. Lorsqu'on calcine ces cristaux, ils perdent de l'eau, et se convertissent en acide pyrophosphorique ou métaphosphorique. L'acide phosphorique anhydre ( $\text{PO}^5$ ) forme une poudre blanche, extrêmement avide d'eau.

Les phosphates ordinaires renferment 3 atomes de base unis à 1 atome d'acide phosphorique anhydre; cette composition les fait distinguer sous le nom de *phosphates tribasiques*. Les 3 atomes de base peuvent être représentés par 1 atome d'oxyde métallique et 2 atomes d'eau (phosphates acides ou biphosphates), par 2 atomes d'oxyde métallique et 1 atome d'eau (phosphates dits neutres), ou par 3 atomes d'oxyde métallique (phosphates dits basiques). Les formules suivantes résument cette composition :

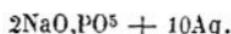


Les phosphates à base de métal alcalin sont seuls solubles dans l'eau; les solutions des sels neutres ou basiques bleussent le tournesol. Tous les autres phosphates sont peu solubles ou insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides chlorhydrique et nitrique.

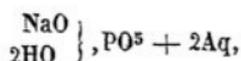
La *chaleur rouge* modifie la plupart des phosphates, surtout ceux à base de métal alcalin, en produisant des *pyrophosphates* ( $\text{PO}^5, 2\text{MO}$ ), des *métaphosphates* ( $\text{PO}^5, \text{MO}$ ) ou d'autres sels qui diffèrent, par certaines propriétés, des phosphates tribasiques. L'effet de la chaleur consiste principalement dans l'expulsion de l'eau basique contenue dans les phosphates : lorsqu'on calcine par exemple le phosphate de soude ordinaire, qui renferme, à l'état cristallisé,



ce sel perd non-seulement ses 24 atomes d'eau de cristallisation, mais encore son atome d'eau basique ; redissous dans l'eau, après avoir été calciné, il ne reprend pas cette eau basique, mais on obtient un nouveau sel, le pyrophosphate de soude, contenant, à l'état cristallisé,



Le phosphate acide de soude (biphosphate ordinaire) ;



se comporte d'une manière semblable, si, au lieu de lui enlever simplement son eau de cristallisation, on le chauffe jusqu'à la fusion, de manière à expulser aussi les 2 atomes d'eau basique qu'il renferme : il se produit alors un autre sel, le métaphosphate de soude,



qui se présente sous la forme d'une masse gommeuse, incristallisable et déliquescence.

303. Nous ne nous occuperons, d'une manière spéciale, ni des pyrophosphates, ni des métaphosphates : ces sels, d'ailleurs, passent de nouveau à l'état de phosphates ordinaires ou tribasiques, lorsqu'on les chauffe avec des acides, surtout avec de l'acide sulfurique concentré ; la même transformation a lieu si l'on fait fondre les pyrophosphates et les métaphosphates avec du carbonate de soude.

Au *chalumeau*, dans la flamme extérieure, les phosphates donnent une coloration vert bleuâtre après avoir été humectés d'un peu d'acide sulfurique concentré.

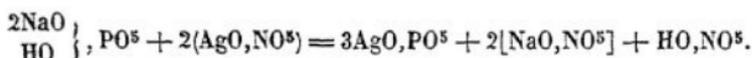
La solution des phosphates à base de métal terreux, dans un acide, précipite les phosphates terreux par la saturation avec un *alkali*.

Le *chlorure de baryum* précipite la solution aqueuse des phosphates neutres ou basiques en blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide nitrique, peu soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque. Ce précipité renferme  $\text{PO}^5, 2\text{BaO}, \text{HO}$ , dans le cas où le phosphate employé contient 2 atomes d'oxyde métallique (de potasse, de soude ou d'ammoniaque) ; il se compose de  $\text{PO}^5, 3\text{BaO}$ , dans le cas où le phosphate employé contient lui-même 3 atomes d'oxyde métallique.

Le *sulfate de magnésie* précipite les phosphates neutres en blanc floconneux (phosphate de magnésie,  $\text{PO}^5, 2\text{MgO}, \text{HO}$ ) ; ce précipité ne se produit que dans les liqueurs concentrées ; si les liqueurs sont trop étendues pour qu'il se forme à froid, on le voit apparaître par l'ébullition. Les phosphates basiques, même en solution étendue, donnent avec le sulfate de magnésie un précipité blanc de phosphate de magnésie basique,  $\text{PO}^5, 3\text{MgO}$ . Si, avant d'ajou-

ter le sel magnésien à la solution du phosphate, on mélange celle-ci avec de l'*ammoniaque*, libre ou carbonatée, le précipité n'est plus floconneux, mais il est cristallin et se compose alors de phosphate de magnésie et d'ammoniaque,  $\text{PO}^5, 2\text{MgO}, \text{NH}^4\text{O} + 12\text{Aq}$ . Celui-ci se dépose promptement; il est insoluble dans l'ammoniaque et dans le chlorhydrate d'ammoniaque, mais il se dissout aisément dans les acides, même dans l'acide acétique. Il se produit même dans des solutions étendues; il apparaît alors surtout par l'agitation du mélange.

Le *nitrate d'argent* précipite la solution des phosphates neutres ou basiques en jaune clair (phosphate d'argent,  $\text{PO}^5, 3\text{AgO}$ ), soluble dans les acides. Lorsque les phosphates neutres ou acides ont été calcinés, ils sont transformés en pyrophosphates ou en métaphosphates, et alors leur solution précipite le nitrate d'argent en blanc ( $\text{PO}^5, 2\text{AgO}$  ou  $\text{PO}^5, \text{AgO}$ ). Si l'on précipite un phosphate neutre ( $\text{PO}^5, 2\text{MO}, \text{HO}$ ) par du nitrate d'argent, la liqueur où s'est formé le précipité rougit le tournesol et contient de l'acide nitrique libre, ainsi que l'indique l'équation suivante :



L'*acétate de plomb* donne, dans les solutions neutres ou alcalines des phosphates, un précipité blanc de phosphate de plomb ( $\text{PO}^5, 3\text{PbO}$ ), peu soluble dans l'acide acétique; ce précipité fond au chalumeau, sur le charbon, dans la flamme intérieure, en donnant une perle incolore et transparente qui prend, par le refroidissement, des facettes dodécaèdres.

Le *nitrate acide de bismuth* (199) donne, dans les solu-

tions acidifiées par l'acide nitrique, un précipité blanc de phosphate de bismuth ( $\text{BiO}^3, \text{PO}^5$ ). Ce précipité est floconneux, quand il se forme dans une liqueur froide et peu acide, tandis qu'il est cristallin et très-dense s'il prend naissance dans une solution bouillante. Cette réaction doit être faite dans des liqueurs exemptes d'ammoniaque et qui ne contiennent pas d'autre acide que l'acide nitrique. L'insolubilité du phosphate de bismuth dans l'acide nitrique permet de découvrir des traces d'acide phosphorique, même en présence de l'alumine.

Si l'on ajoute de l'*acétate de potasse* à la solution légèrement acide d'un phosphate, puis une goutte de *perchlorure de fer*, on obtient, surtout à chaud, un précipité blanc jaunâtre et gélatineux de phosphate de fer au maximum. Pour faire cette réaction, il faut éviter avec soin l'emploi d'un excès de perchlorure, car l'acétate de fer qu'il produit, par double décomposition avec l'acétate de potasse, colore la solution en rouge et dissout légèrement le phosphate de fer.

Lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'une solution de *molybdate d'ammoniaque* à la solution chlorhydrique ou nitrique d'un phosphate, et qu'on fait bouillir le mélange, il se produit aussitôt une coloration d'un jaune vif, tirant un peu sur le vert, ainsi qu'un précipité jaune, pour peu que les liqueurs soient concentrées; la coloration jaune disparaît en partie par le refroidissement.

Sont caractéristiques pour les phosphates: les réactions du nitrate d'argent, du sulfate de magnésie en présence de l'ammoniaque, et surtout celles du molybdate d'ammoniaque, et du nitrate acide de bismuth.

304. Le phosphate de chaux ( $\text{PO}^5, 3\text{CaO}$ ), contenu dans

les os des animaux, ainsi que dans les nodules coprolithiques, sert de matière première pour la préparation des autres phosphates. On trouve, en outre, dans la nature, les phosphates suivants :

L'*apatite*, combinaison de phosphate de chaux et de fluorure de calcium ( $3[\text{PO}^5, 3\text{CaO}] + \text{CaF}$ ), en masses presque toujours cristallisées, dans le granite, dans les mines d'étain de Cornouailles, dans les filons de fer oxydulé d'Arendal en Norwége, etc.

La *wagnérite*, combinaison de phosphate de magnésie et de fluorure de magnésium ( $\text{PO}^5, 3\text{MgO} + \text{MgF}$ ), en cristaux très-rares, dans le schiste argileux de Salzbourg.

La *wawellite*, combinaison de phosphate d'alumine et de fluorure d'aluminium ( $3\text{PO}^5, 4\text{Al}^2\text{O}^3 + \text{Al}^2\text{F}^3 + 18\text{Aq}$ ), en globules radiés, jaunes ou verdâtres, particulièrement dans le Devonshire.

La *hureaulite*, la *triphylite*, la *triplite*, composant des phosphates de manganèse, en proportions différentes.

La *vivianite*, le *fer azuré*, la *dufrénite*, composant des phosphates de fer, en proportions différentes, tantôt blancs, tantôt verts ou bleus.

Le *plomb phosphaté*, combinaison de phosphate de plomb et de chlorure de plomb ( $3[\text{PO}^5, 3\text{PbO}] + \text{PbCl}$ ), en cristaux verts ou bruns.

La *libéthénite* ou phosphate de cuivre.

Le phosphate le plus employé dans les laboratoires de chimie est le sel neutre à base de soude.

### ACIDE BORIQUE.

305. L'acide borique cristallisé ( $\text{BO}^3, 3\text{HO}$ ) constitue

des paillettes brillantes, incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool, rougissant le tournesol et brunissant le curcuma. Lorsqu'on évapore une solution aqueuse d'acide borique, il se volatilise beaucoup d'acide avec les vapeurs; la déperdition est encore plus grande avec une solution d'acide borique dans l'alcool. L'acide anhydre ( $\text{BO}^3$ ) forme une masse vitreuse incolore.

Les borates à base de métal alcalin sont les seuls qui se dissolvent aisément dans l'eau. Ces solutions ont une réaction alcaline. Le borax du commerce est un biborate de soude ( $2\text{BO}^3, \text{NaO}$ ).

La *chaleur* rouge ne décompose pas les borates. Les borates alcalins, étant fondus avec des oxydes métalliques, dissolvent ceux-ci en donnant des verres souvent colorés.

Le *papier de curcuma*, trempé dans la solution d'un borate, préalablement acidifiée par les acides chlorhydrique ou sulfurique, prend par la dessiccation une coloration brun rougeâtre.

L'*acide sulfurique*, ajouté à chaud à la solution très-concentrée d'un borate, donne, par le refroidissement de la liqueur, des paillettes brillantes d'acide borique.

L'*alcool*, versé sur l'acide borique libre ou sur un borate mêlé d'acide sulfurique concentré, brûle, quand on l'allume, avec une flamme verte, surtout par l'agitation du mélange préalablement chauffé.

Le *chlorure de baryum* donne, dans une solution de borax, quand elle n'est pas trop étendue, un précipité blanc de borate de baryte, soluble dans les acides, dans un excès de chlorure de baryum, dans le *chlorhydrate* d'ammoniaque, et même dans beaucoup d'eau.

Le *nitrate d'argent* donne, dans une solution concentrée de borax, un précipité blanc de borate d'argent, soluble dans l'acide nitrique, dans l'ammoniaque, et même dans beaucoup d'eau ; dans les solutions fort diluées, il produit un précipité brun d'oxyde d'argent.

Est caractéristique pour les borates : la coloration verte qu'ils communiquent à la flamme de l'alcool, après que l'acide borique en a été isolé par l'acide sulfurique.

306. L'acide borique existe en dissolution dans les fumaroles qui se dégagent des soufflards volcaniques, en Toscane. On l'a aussi trouvé à l'état solide, en masses nacrées (*sassoline* des minéralogistes), dans l'intérieur du cratère de Vulcano.

Les borates naturels sont : le *borax* ou *tinkal*, biborate de soude, qui existe en dissolution dans plusieurs lacs de l'Inde ; la *boracite*, borate de magnésie, en petits cristaux cubiques, disséminés dans les gypses de Lunebourg et du Holstein ; l'*hydroboracite*, borate hydraté à base de magnésie et de chaux, en masses fibreuses, dans certaines localités du Caucase.

C'est avec l'acide borique naturel qu'on prépare le borax employé dans les arts, ainsi que les autres borates.

### ACIDE FLUORHYDRIQUE.

307. L'acide fluorhydrique (HF) est un liquide incolore, volatil, répandant à l'air des fumées acides. Il se mêle à l'eau en toutes proportions. Il est remarquable par la propriété qu'il possède de dissoudre la silice, et d'attaquer tous les silicates insolubles dans l'acide chlorhydrique, tels que le verre et la porcelaine.

Les fluorures alcalins sont solubles dans l'eau; les fluorures terreux y sont insolubles ou très-peu solubles; les fluorures d'aluminium, de mercure, de fer, y sont très-solubles; les fluorures de zinc, de plomb, de cuivre, y sont insolubles. Beaucoup de fluorures insolubles se dissolvent dans l'acide fluorhydrique.

La plupart des fluorures résistent à l'action de la *chaleur rouge*.

Le *chlorure de calcium* produit dans la solution des fluorures neutres un précipité gélatineux et transparent de fluorure de calcium, insoluble à froid dans les acides chlorhydrique et nitrique, ainsi que dans les liqueurs alcalines.

Lorsqu'on chauffe avec de l'*acide sulfurique concentré*, dans un creuset de platine, un fluorure réduit en poudre, il dégage des vapeurs d'acide fluorhydrique qui dépolissent le verre. Pour faire cette réaction, qui est entièrement caractéristique pour les fluorures, on fait fondre un morceau de cire sur une plaque de verre, à la surface de laquelle on l'étend ensuite bien uniformément. On trace quelques caractères sur cette couche de cire, à l'aide d'un morceau de bois pointu qu'on appuie assez fortement pour mettre le verre à nu; on maintient la plaque ainsi préparée sur le creuset d'où se dégagent les vapeurs fluorhydriques, et, après l'y avoir laissée exposée pendant quelques minutes, on enlève la cire et l'on nettoie la surface de la plaque avec un peu d'éther ou d'essence de térébenthine. On trouve alors gravés dans le verre les caractères qu'on avait tracés sur la plaque. Comme l'acide sulfurique du commerce peut contenir des traces d'acide fluorhydrique, on ne doit employer pour cette recherchi

que de l'acide dont on a rejeté les premières portions passées à la distillation.

Mélés avec du *sable siliceux* et chauffés avec l'acide sulfurique concentré, les fluorures dégagent du gaz fluosilicique ( $\text{SiF}_2$ ) qui fume à l'air, et se dissout dans l'eau en déposant de la silice gélatineuse. Cette réaction est fort sensible : on n'a qu'à chauffer le mélange dans un petit ballon à l'ouverture duquel on a fixé, au moyen d'un bouchon percé, un petit tube humecté d'eau intérieurement ; le gaz, en traversant ce tube, ne tarde pas à le rendre trouble dans toute sa longueur.

308. Le *spath fluor* ou fluorure de calcium ( $\text{CaF}$ ) est la matière première avec laquelle s'obtiennent toutes les combinaisons fluorées ; il se rencontre le plus souvent en cubes, de couleurs vives et variées, dans les filons qui accompagnent les minerais d'étain, de plomb ou de cuivre.

Le fluor est aussi fréquemment associé à certains phosphates naturels (304).

### ACIDE CARBONIQUE.

309. Dans les circonstances ordinaires, l'acide carbonique est anhydre ( $\text{CO}_2$ ) et se présente sous la forme d'un gaz incolore, plus pesant que l'air, éteignant les corps en combustion, et troublant l'eau de chaux. L'eau, à la température ordinaire, dissout un volume de gaz acide carbonique égal au sien ; la solution a une saveur aigrelette et piquante, et abandonne tout son acide carbonique quand on la chauffe.

Il existe des carbonates neutres ( $\text{CO}_2, \text{MO}$ ), des bicar-

bonates ( $2\text{CO}^2, \text{MO}$ ), des sesquicarbonates ( $3\text{CO}^2, 2\text{MO}$ ) et des sous-carbonates ( $\text{CO}^2, n\text{MO}$ ).

Les carbonates neutres à base de métal alcalin sont seuls solubles dans l'eau ; leur solution possède une réaction très-alcaline. Les carbonates acides à base de chaux, de baryte, de strontiane, de magnésie, de fer et de manganèse sont aussi solubles dans l'eau, mais la solution se décompose par l'ébullition, en déposant du sel neutre.

La *chaleur* décompose tous les carbonates, à part ceux à base de potasse, de soude, d'ammoniaque, de baryte et de strontiane.

Les *acides* minéraux décomposent tous les carbonates avec effervescence ; le gaz dégagé est incolore, sans odeur, et trouble l'eau de chaux (employée en excès). Cette réaction est caractéristique pour les carbonates. Il faut, pour décomposer les carbonates et surtout les carbonates des métaux alcalins par l'acide chlorhydrique ou nitrique, employer un excès d'acide, parce qu'en n'y mettant pas celui-ci en quantité suffisante, on n'arrive souvent qu'à former d'abord des bicarbonates, sans déterminer d'effervescence.

Les *chlorures de calcium* et de *baryum* précipitent immédiatement en blanc les carbonates alcalins neutres; les bicarbonates n'en sont précipités qu'à l'ébullition.

310. On trouve dans la nature les carbonates à base de chaux (*calcaires, marbre, craie*, 277), de magnésie (*dolomies*, 279), de fer (*fer spathique*, 263), de cuivre (*malachite* et *azurite*, 253), etc.

Plusieurs carbonates se préparent artificiellement et s'emploient dans les arts, tels sont notamment les car-

bonates à base de soude, de potasse, de magnésie et de plomb (*céruse*).

### ACIDE SILICIQUE.

311. L'acide silicique ou silice ( $\text{SiO}_2, x\text{HO}$ ), précipité de ses solutions, se présente à l'état d'une masse gélatineuse, soluble dans les acides et dans les alcalis. La calcination le transforme en silice anhydre ( $\text{SiO}_2$ ), qui se présente sous la forme d'un sable blanc, non cristallin, insoluble dans les acides (à l'exception de l'acide fluorhydrique), soluble dans les alcalis caustiques et carbonatés par l'ébullition et surtout par la fusion.

Ces caractères sont ceux que présente aussi la silice anhydre que l'on rencontre dans la nature (*quartz, cristal de roche*).

Au *chaleur*, avec le sel de phosphore, cette silice donne une perle incolore, où elle reste suspendue sous la forme d'une masse opaque, qu'on voit surtout quand la perle est encore rouge; avec le carbonate de soude, on obtient une perle incolore, en même temps qu'un dégagement d'acide carbonique.

Les silicates alcalins à excès de base sont seuls solubles dans l'eau. Les autres silicates sont insolubles; quelques-uns se dissolvent dans l'acide chlorhydrique. Tous les silicates deviennent solubles quand on les fait fondre avec un excès de carbonate alcalin.

Tous les silicates sont indécomposables par la *chaleur* rouge.

Les solutions concentrées des silicates alcalins précipitent, par les *acides*, de la silice à l'état gélatineux; si

les solutions sont étendues, la silice reste en dissolution, mais si l'on évapore à siccité et qu'on reprenne par l'eau, la silice reste à l'état de sable blanc.

L'insolubilité de la silice anhydre dans tous les acides (à l'exception de l'acide fluorhydrique), et la manière dont elle se comporte au chalumeau, sont caractéristiques pour les silicates.

312. Les silicates composent la plupart des minéraux que les anciens minéralogistes désignaient sous le nom de *pierres*. Ils présentent deux groupes distincts : les silicates anhydres et les silicates hydratés. Les premiers sont, en général, durs, insolubles dans les acides, et pour la plupart inattaquables par ces réactifs. Les seconds, au contraire, presque tous tendres, sont rayés par une pointe d'acier, et se dissolvent avec facilité dans les acides.

α. Parmi les silicates naturels qui se décomposent par l'acide chlorhydrique, en mettant en liberté de la silice gélatineuse, on remarque :

La *mésotype* ou *natrolithe*, silicate hydraté à base de soude et d'alumine ; la *mésolite*, silicate hydraté à base de soude, de chaux et d'alumine : la *scolézite*, silicate hydraté à base de chaux et d'alumine. Ces trois minéraux se trouvent en aiguilles ou en masses circulaires et radiées dans les terrains volcaniques de l'Auvergne, d'Islande, etc. On les comprend quelquefois sous la dénomination de *zéolithes radiées*.

La *stilbite*, silicate hydraté à base de chaux et d'alumine, avec de petites quantités de soude, se trouve également dans les roches volcaniques, en lamelles cristallines ou en masses fibreuses et mamelonnées d'un blanc laiteux.

L'*apophyllite*, silicate hydraté à base de chaux et de potasse, se trouve en masses lamelleuses ou en cristaux dans les roches volcaniques des îles Feroë et de l'Islande.

L'*analcime*, silicate hydraté à base de soude et d'alumine, se présente en cristaux dérivés du cube. couleur de chair, et disséminés dans les basaltes du Vésuve et du Tyrol.

La *leucite* ou *amphigène*, silicate de potasse et d'alumine, cristallisé en trapézoèdres, d'un blanc laiteux, dans les laves de la Somma et d'Albano, près de Rome, etc.

La *laumonite* ou *zéolithe efflorescente*, silicate hydraté à base de chaux et d'alumine, en cristaux allongés, d'un blanc laiteux, dans la mine de Huelgoat en Bretagne.

La *chabasie*, silicate hydraté à base de chaux et d'alumine (avec de la soude et de la potasse), cristallisé en rhomboèdres obtus très-voisins du cube (de là le nom de *zéolithe cubique* donné à ce minéral par les anciens minéralogistes); sa couleur est d'un blanc laiteux ou d'un blanc rougeâtre; elle se trouve dans les amygdaloïdes d'Oberstein en Prusse rhénane.

La *brewstérite*, silicate à base de baryte, de strontiane et d'alumine, en cristaux blancs, d'un éclat vitreux.

La *diopase*, silicate hydraté à base de cuivre, en prismes hexagones, d'une belle couleur émeraude.

L'*écume de mer* ou *magnésite*, silicate hydraté à base de magnésic, analogue à la craie par ses caractères extérieurs, appartenant aux formations tertiaires d'eau douce ainsi qu'aux terrains serpentineux.

Le *labradorite*, silicate à base de chaux, de soude et d'alumine, en masses lamellaires, d'un gris de cendre, offrant souvent des reflets colorés très-variés, dans les roches basaltiques du Labrador.

β. Les silicates suivants ne sont pas décomposés par l'acide chlorhydrique :

Les *feldspaths*, silicates à base d'alumine et de potasse, de soude, de chaux ou de lithine, formant la base de la plupart des roches composées qu'on trouve dans les terrains de cristallisation.

Les *pyroxènes*, silicates à base de chaux et de magnésie, ou de chaux et de fer ou de manganèse, différemment colorés et cristallisés, formant des veines ou des filons dans les roches de cristallisation.

Les *amphiboles*, silicates semblables aux pyroxènes, renfermant les mêmes bases, mais dans des proportions différentes.

Le *péridot*, silicate à base de magnésie et de fer, substance vitreuse, le plus souvent verte, en rognons ou en grains disséminés dans les basaltes de l'Auvergne et du Vivarais.

Les *micas*, silicates à base de magnésie, de potasse, de lithine, d'alumine, de fer, en proportions très-variables, différemment colorés, en feuilletés très-brillants, élastiques et susceptibles de se diviser. Ils entrent dans la composition des granites, des gneiss, de micaschistes, etc.

Les *tourmalines*, silicates à base de chaux, de magnésie, de potasse, de soude, d'alumine, en proportions très-variables, le plus souvent avec de l'acide borique, en cristaux ordinairement noirs, disséminés dans toutes les roches cristallines, et remarquables en ce qu'ils acquièrent par la chaleur l'électricité polaire.

Les *épidotes*, silicates à base de chaux et d'alumine, ou de fer et d'alumine, en prismes allongés, formant des masses bacillaires, grisâtres ou d'un vert foncé, dans les

terrains granitiques des Alpes et de beaucoup d'autres localités.

Les *grenats*, silicates à base de chaux et d'alumine, ou de fer et d'alumine, ou de manganèse et d'alumine, cristallisés en dodécaèdres rhomboïdaux, différemment colorés, et abondamment disséminés dans les diverses roches de cristallisation, telles que les micaschistes, les gneiss, les roches serpentineuses, etc.

Les *serpentes*, silicates de magnésie combinés avec des hydrates à même base, en masses compactes, tendres, vertes ou noires, dans toutes les positions géologiques, en Bretagne, en Limousin, dans les Pyrénées, etc. Elles sont en partie attaquées par les acides. Les *diallages* sont analogues aux serpentes.

Le *talc*, silicate de magnésie, de couleur verdâtre, le plus souvent feuilleté, susceptible de se diviser en lames minces, se rencontrant en amas ou en filons dans différentes roches de cristallisation.

L'*amiante* ou *asbeste*, silicate de magnésie, tantôt hydraté, tantôt anhydre, en fibres plus ou moins fines, dans les dépôts de serpentine.

La *pietre ponce*, silicate dont la composition, mal définie, est semblable à celle du feldspath; elle se trouve en fragments plus ou moins volumineux dans les dépôts trachytiques. Les *obsidiennes* sont des silicates vitreux, le plus souvent noirs, qui se trouvent dans les mêmes endroits.

Les *verres*, les *cristaux*, les *porcelaines*, les *poteries* de toute espèce sont des silicates, plus ou moins mélangés, à base de chaux, de soude, de potasse, de plomb, d'alumine, etc.

## DEUXIÈME GROUPE.

Acides dont les solutions neutres ne précipitent pas par le chlorure de baryum, mais précipitent par le nitrate d'argent.

*Acides sulfhydrique, chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique.*

**ACIDE SULFHYDRIQUE.**

343. L'acide sulfhydrique (HS) est un gaz incolore, d'une odeur d'œufs pourris, soluble dans l'eau; il est inflammable, et brûle avec une flamme bleue, en répandant l'odeur du soufre en combustion (acide sulfureux).

Les sulfures alcalins et les sulfures terreux (quatrième et cinquième groupes de métaux) sont solubles dans l'eau, et ont une réaction alcaline; ce sont les sulfures à base d'ammonium, de potassium, de sodium, de baryum, de strontium, de calcium et de magnésium. Les autres sulfures sont insolubles dans l'eau; ceux des métaux du troisième groupe se dissolvent dans l'acide chlorhydrique, les uns dans l'acide déjà étendu (ceux de manganèse, de zinc, de fer), les autres (ceux de nickel et de cobalt) seulement dans l'acide concentré et bouillant. Les sulfures des premier et deuxième groupes (à base de plomb, argent, mercure, cadmium, cuivre, bismuth, étain, antimoine, arsenic, or, platine) se dissolvent soit dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, soit dans l'acide nitrique, soit dans l'eau régale. Les sulfures de mercure ne se dissolvent que dans ce dernier agent.

La plupart des sulfures résistent à l'action d'une forte *chaleur*, hors du contact de l'air; il en est cependant, notamment les polysulfures, qui dégagent alors du soufre.

Par le grillage à l'air, ils donnent tantôt du gaz sulfureux, tantôt du sulfate. Le sulfure de mercure ( $\text{HgS}$ ) est volatil sans décomposition.

Au *chalumeau*, dans le feu d'oxydation, beaucoup de sulfures brûlent avec une flamme bleue, en dégageant du gaz sulfureux.

La solution aqueuse des sulfures précipite en noir le *nitrate d'argent* et l'*acétate de plomb*.

Le *nitroprussiate de soude* versé dans la solution d'un sulfure détermine une belle coloration rouge pourpre, qui disparaît avec le temps; l'hydrogène sulfuré libre ne donne pas cette coloration.

Les sulfures alcalins et terreux, ainsi que ceux à base de fer, de manganèse et de zinc, sont décomposés par les *acides* minéraux étendus, avec dégagement de sulfure d'hydrogène, reconnaissable à son odeur, et à son action sur une bande de papier humectée d'*acétate de plomb*, qu'il noircit. (Lorsque les combinaisons appartiennent à un degré supérieur de sulfuration, les acides produisent en même temps un trouble laiteux ou un dépôt blanc de soufre.)

Les autres sulfures se dissolvent dans l'*acide nitrique* bouillant, dans l'*eau régale*, ou dans l'*acide chlorhydrique additionné de chlorate de potasse*, avec formation d'acide sulfurique, et quelquefois avec dépôt de soufre.

Fondus avec du *carbonate de soude*, les sulfures insolubles donnent une masse qui, humectée d'eau et placée sur une pièce d'argent, y produit une tache noire; les sulfures solubles donnent cette réaction sans qu'on ait besoin de les chauffer avec le carbonate de soude.

Sont caractéristiques pour les sulfures: l'odeur de

l'hydrogène sulfuré qu'on en dégage par les acides, leurs réactions avec les sels de plomb ou d'argent, ainsi qu'au chalumeau.

314. On trouve dans la nature un grand nombre de sulfures : les *pyrites*, les *blendes*, les *galènes* des minéralogistes sont des sulfures à base de fer, de zinc, de plomb, etc. Nous en avons parlé en nous occupant des métaux. La plupart des eaux minérales sulfureuses doivent leurs propriétés à des sulfures de calcium, de sodium ou de magnésium.

Parmi les sulfures qui sont obtenus artificiellement, il faut citer : le *foie de soufre*, mélange de sulfure de potassium et de sulfate de potasse, avec lequel on prépare les bains sulfureux (dits de Baréges); le *vermillon* ou sulfure de mercure rouge, qu'on emploie dans la peinture, etc.

### ACIDE CHLORHYDRIQUE.

315. L'acide chlorhydrique (HCl) est un gaz incolore, fort acide, répandant à l'air d'abondantes fumées suffocantes. Il est excessivement soluble dans l'eau.

Les chlorures neutres sont, en général, solubles dans l'eau, à l'exception du chlorure d'argent, du protochlorure de mercure, et du chlorure de plomb; les sous-chlorures sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides.

La *chaleur* volatilise beaucoup de chlorures (de mercure, d'antimoine, de zinc, d'arsenic, d'étain); d'autres chlorures se décomposent au rouge.

Le *nitrate d'argent* précipite la solution des chlorures en blanc cailleboté (chlorure d'argent, AgCl), insolubl.

dans l'acide nitrique, fort soluble dans l'ammoniaque : le précipité noircit à la lumière, fond à une très-forte chaleur, et se prend par le refroidissement en une masse cornée.

Chauffés avec du *bioxyde de manganèse* et de l'*acide sulfurique*, la plupart des chlorures dégagent du chlore gazeux, reconnaissable à l'odeur, à la couleur et à l'action blanchissante qu'il exerce sur les matières colorantes végétales.

L'*acétate de plomb* produit, dans la solution des chlorures, un précipité blanc et cristallin de chlorure de plomb ( $\text{PbCl}$ ), soluble dans l'eau bouillante.

Le *protonitrate de mercure* donne un précipité blanc de protochlorure de mercure ( $\text{Hg}^2\text{Cl}$ ).

La réaction des sels d'argent est caractéristique pour les chlorures.

316. Le chlorure le plus répandu dans la nature, et qui sert de matière première pour la préparation du chlore et de tous les autres chlorures, c'est le chlorure de sodium ou *sel gemme* qu'on trouve en mines presque inépuisables en France (Vic en Dieuze, département de la Meurthe), en Angleterre, en Allemagne, en Pologne (Wieliczka), et en dissolution dans l'eau de mer (la proportion du chlorure de sodium y varie de 10 à 25 millièmes), ainsi que dans toutes les sources salées.

Parmi les chlorures artificiels, les suivants méritent d'être mentionnés : les deux chlorures de mercure (*calomel*,  $\text{Hg}^2\text{Cl}$ , et *sublimé corrosif*,  $\text{HgCl}$ ) employés dans l'art de guérir ; le chlorure d'antimoine ou *beurre d'antimoine* ( $\text{SbCl}^3$ ), servant aux médecins pour cautériser certaines plaies, et aux armuriers pour bronzer les canons de fusil ;

le protochlorure d'étain ou *sel d'étain* ( $\text{SnCl}$ ), d'un usage fréquent dans la teinture; le chlorure de calcium ( $\text{CaCl}$ ), connu par son avidité pour l'eau et servant, dans les laboratoires de chimie, comme agent de dessiccation, etc.

### ACIDE BROMHYDRIQUE.

317. L'acide bromhydrique ( $\text{HBr}$ ) est un gaz qui présente des caractères semblables à ceux de l'acide chlorhydrique.

Les bromures présentent la plus grande analogie avec les chlorures, sous le rapport de la solubilité, et de la manière dont ils se comportent avec la chaleur.

Le *nitrate d'argent* donne, dans la solution des bromures, un précipité jaunâtre de bromure d'argent ( $\text{AgBr}$ ), insoluble dans l'acide nitrique, et peu soluble dans l'ammoniaque; le précipité se colore en violet à la lumière.

Le *chlore* décompose les bromures; quand on ajoute de l'eau chlorée à un bromure, le liquide se colore en jaune rougeâtre par du brome mis en liberté, dont on peut s'emparer en agitant le liquide avec de l'éther.

L'*acide nitrique* décompose les bromures (à l'exception de ceux de mercure et d'argent) en isolant du brome, qui colore le liquide en jaune rougeâtre. Le brome mis en liberté colore en jaune l'empois d'amidon.

Chauffés avec de l'*acide sulfurique* et du *bioxyde de manganèse*, la plupart des bromures dégagent du brome en vapeurs jaune rougeâtre.

Les réactions du nitrate d'argent, du chlore et de l'acide nitrique sont caractéristiques pour les bromures.

318. Les bromures à base de sodium, de calcium ou

de magnésium sont contenus en petite quantité dans l'eau de mer et dans l'eau des sources salées. On a aussi trouvé du bromure d'argent au Mexique et à Huelgoat en Bretagne.

### ACIDE IODHYDRIQUE.

319. L'acide iodhydrique (HI) est un gaz semblable aux acides chlorhydrique et bromhydrique. Sa solution aqueuse est incolore; mais elle brunit rapidement à l'air en mettant de l'iode en liberté qui se dissout dans l'acide iodhydrique.

Les iodures métalliques présentent beaucoup de rapports avec les chlorures et les bromures; cependant il existe un plus grand nombre d'iodures insolubles dans l'eau (notamment les iodures de cuivre au minimum, de mercure au minimum et au maximum, d'argent, de plomb). Ils sont sans odeur et souvent d'une belle couleur.

La *chaleur* volatilise plusieurs iodures.

Le *nitrate d'argent* donne dans la solution des iodures un précipité jaune clair d'iodure d'argent (AgI), insoluble dans l'acide nitrique étendu, et presque insoluble dans l'ammoniaque.

Le *bichlorure de mercure* précipite en jaune (biiodure de mercure, HgI<sub>2</sub>), et le précipité se transforme en peu d'instants en une poudre cristalline d'un beau rouge, soluble, dans un excès d'iodure alcalin, dans un excès de bichlorure de mercure, et dans l'acide chlorhydrique.

Le *protonitrate de mercure* donne un précipité jaune verdâtre de protoiodure de mercure (Hg<sup>2</sup>I).

Un mélange de *sulfate de cuivre* et de *protosulfate de*

*fer* précipite du protoiodure de cuivre ( $\text{Cu}^2\text{I}$ ) d'un blanc sale, tandis que le liquide se colore en brun par de l'iode mis en liberté. L'addition d'un peu d'ammoniaque favorise la précipitation de l'iode. Ni les chlorures, ni les bromures ne présentent cette réaction avec un mélange de sulfate de cuivre et de sulfate de fer.

L'eau chlorée colore en jaune la solution des iodures, en mettant de l'iode en liberté, et le liquide bleuit alors par l'*empois d'amidon*. Cette réaction est fort sensible et décèle les moindres quantités d'iode. Les iodures seuls, bien entendu, ne la présentent pas. L'eau chlorée qu'on emploie pour mettre l'iode en liberté doit y être versée avec beaucoup de précaution, car si on la verse en excès sur l'iodure, il se produit un chlorure d'iode qui ne bleuit pas l'*empois d'amidon*.

Le *chloroforme*, ou le *sulfure de carbone*, ajouté à la solution d'un iodure préalablement additionné d'un peu d'eau chlorée, prend par l'agitation une belle coloration pourpre. Un excès de chlore détruit cette coloration, mais on peut la faire reparaître au moyen de l'acide sulfureux.

Chauffés avec l'*acide nitrique*, les iodures secs dégagent des vapeurs rutilantes et des vapeurs violettes d'iode. Si l'on ajoute l'acide nitrique à la solution d'un iodure, l'iode devient libre et colore alors en bleu l'*empois d'amidon*.

Chauffés avec un mélange d'*acide sulfurique* et de *bioxyde de manganèse*, les iodures dégagent des vapeurs violettes d'iode. L'acide sulfurique concentré peut seul déjà dégager des vapeurs d'iode, si on le chauffe avec un iodure ; alors il se produit en même temps de l'acide sul-

fureux. Lorsque l'iode est en très-petite quantité, il est impossible de le reconnaître à la couleur de sa vapeur, et il faut alors employer l'empois d'amidon. Le moyen le plus sûr pour découvrir l'iode dans une substance non dissoute consiste à y verser de l'acide sulfurique concentré, après l'avoir mise dans un petit ballon, qu'on ferme ensuite légèrement avec un bouchon, auquel on a suspendu une bande de papier enduite d'un peu d'empois d'amidon; cette bande se colore en bleu, dans l'espace de quelques heures, pour peu que la matière contienne de l'iode.

Une solution de *nitrate* ou de *chlorure de palladium* produit, dans la solution des iodures, un précipité noir d'iodure de palladium (PdI).

Les réactions de l'acide chlorhydrique, de l'acide nitrique avec l'empois d'amidon, et des sels de palladium, sont caractéristiques pour les iodures.

320. Les iodures à base de potassium, de sodium, de calcium et de magnésium se rencontrent en petite quantité dans l'eau de mer et dans l'eau de plusieurs sources salées. On les trouve en quantité plus notable dans les cendres des fucus qui croissent sur les bords de la mer.

L'iodure d'argent constitue un minéral jaune assez fréquent au Chili.

#### TROISIÈME GROUPE.

Acides dont les solutions ne précipitent ni par le chlorure de baryum, ni par le nitrate d'argent.

*Acide nitrique, acide chlorique.*

#### ACIDE NITRIQUE.

321. L'acide nitrique ( $\text{NO}^5, \text{HO}$ ) est un liquide incolore,

fumant à l'air, coloré en rouge ou en jaune lorsqu'il contient de l'acide nitreux : il détruit promptement les matières organiques, et colore beaucoup d'entre elles en jaune foncé. L'acide nitrique anhydre ( $\text{NO}^5, \text{NO}^5$ ) se présente sous la forme de cristaux assez altérables, bouillant à 45 degrés.

Les nitrates neutres ( $\text{NO}^5, \text{MO}$ ) sont tous solubles dans l'eau ; quelques sous-nitrates ( $\text{NO}^5, n\text{MO}$ ) y sont insolubles, mais ils se dissolvent dans les acides.

La *chaleur* rouge les décompose avec dégagement d'oxygène et de vapeurs rutilantes.

Quand on projette un nitrate sur des *charbons ardents*, ou qu'on introduit un morceau de papier ou toute autre substance organique dans un nitrate maintenu en fusion, il s'effectue une vive déflagration.

Quand on verse sur du *sulfate de protoxyde de fer cristallisé*, réduit en poudre fine, de l'*acide sulfurique concentré* en quantité suffisante pour obtenir une bouillie très-claire, et. qu'après refroidissement, on ajoute une ou deux gouttes de la solution d'un nitrate, le mélange prend par l'agitation une belle coloration rouge. Cette réaction est due à une combinaison particulière du bioxyde d'azote avec le sulfate de fer ; le bioxyde d'azote provient lui-même d'une désoxydation de l'acide nitrique libre en présence d'une autre portion de sel de fer. La coloration que prend le mélange est d'autant plus intense qu'il y a plus de nitrate ; cependant la présence d'une quantité trop considérable de ces sels peut la faire disparaître complètement. Elle est également détruite par la chaleur, ainsi que par l'addition de beaucoup d'eau. Faite dans les conditions indiquées ci-dessus, cette réaction est extrême-

ment sensible et permet de découvrir facilement des traces d'acide nitrique; mais il importe que la substance soumise à cet essai ne contienne ni bromures, ni iodures, ni des matières organiques, car la coloration produite par ces corps pourrait donner lieu à une fausse indication.

Si l'on ajoute une goutte d'une *solution d'indigo* à la solution d'un nitrate, de manière à la colorer en bleu, puis quelques gouttes d'acide sulfurique, elle se décolore par l'ébullition, l'indigo s'oxydant aux dépens de l'acide nitrique mis en liberté.

Quand on mélange un nitrate avec de la *limaille de cuivre*, et qu'on y verse de l'acide sulfurique concentré, il se développe, par la chaleur, des vapeurs rutilantes.

La déflagration sur les charbons rouges et la réaction du protosulfate de fer sont caractéristiques pour les nitrates.

322. On trouve les nitrates, particulièrement ceux à base de chaux, de potasse, de magnésie, dans tous les lieux habités, sombres et humides, dans les écuries, les caves, les bergeries, etc. Les plantes qui croissent près des murailles, comme la pariétaire, la mercuriale, la bourrache, la buglose, en renferment abondamment. Dans les grandes plaines de la Chine, de l'Inde, de l'Égypte, la terre est tellement pénétrée de nitrate de potasse (*salpêtre*), qu'elle donne ce sel par un simple lessivage. Le nitrate de soude (*salpêtre du Chili*) forme des dépôts très-étendus dans le Pérou et le Chili.

**ACIDE CHLORIQUE.**

323. L'acide chlorique à l'état très-concentré se présente sous la forme d'un liquide jaune, huileux, ayant une odeur semblable à celle de l'acide nitrique. Il rougit le tournesol, mais la couleur blanchit bientôt. Il est fort soluble dans l'eau.

Les chlorates neutres ( $\text{ClO}^5, \text{MO}$ ) sont solubles dans l'eau; quelques sous-chlorates y sont insolubles, mais solubles dans les acides dilués.

La *chaleur* décompose tous les chlorates, même au-dessous du rouge, en donnant de l'oxygène et du chlorure qu'on reconnaît par les sels d'argent.

Sur les *charbons incandescents*, les chlorates se comportent comme des nitrates; il est même des chlorates qui détonent violemment par le choc en présence des corps combustibles.

L'*acide sulfurique concentré* colore les chlorates en jaune, et en dégage déjà à froid des vapeurs jaunes d'acide hypochlorique ( $\text{ClO}^4$ ).

Chauffés avec l'*acide chlorhydrique*, les chlorates dégagent un gaz jaune, composé d'un mélange de chlore et d'acide hypochlorique.

Avec une *solution d'indigo*, les chlorates se comportent comme les nitrates.

Sont caractéristiques pour les chlorates: la déflagration sur les charbons rouges, le dégagement du gaz hypochlorique par l'acide sulfurique et la formation des chlorures par la calcination. La manière la plus sûre de découvrir les chlorates consiste à calciner au rouge la

matière qu'on examine, et à faire sur le résidu les réactions qui caractérisent les chlorures.

Tous les chlorates sont des produits artificiels. Le chlorate de potasse est particulièrement employé dans les laboratoires de chimie pour la préparation de l'oxygène.

### B. *Acides organiques.*

324. Les acides organiques, pris en considération dans ce livre, peuvent être divisés en deux groupes :

PREMIER GROUPE : Acides pouvant être volatilisés par l'ébullition de leurs sels avec l'acide sulfurique étendu. Il comprend : les *acides cyanhydrique, acétique, formique* et *benzoïque*.

DEUXIÈME GROUPE : Acides ne pouvant pas être volatilisés par l'ébullition de leurs sels avec l'acide sulfurique étendu. Il comprend : les *acides oxalique, tartrique, citrique* et *malique*.

#### PREMIER GROUPE.

Acides pouvant être volatilisés par l'ébullition de leurs sels avec l'acide sulfurique étendu.

*Acide cyanhydrique, acétique, formique, benzoïque.*

### ACIDE CYANHYDRIQUE.

325. L'acide cyanhydrique ( $\text{HC}^2\text{N}$  ou  $\text{HCy}$ ) forme un liquide très-volatil et incolore, dont la vapeur est combustible et brûle avec une flamme bleuâtre. Il possède une odeur rappelant celle des amandes amères, et constitue un poison extrêmement violent. Il se décompose promptement à l'état de pureté en déposant une matière

brune. L'acide étendu d'eau ou d'alcool est plus stable.

Les cyanures alcalins et terreux sont solubles dans l'eau; ils ne se décomposent pas par la *chaleur* hors du contact de l'air. Les autres cyanures sont insolubles dans l'eau, et se décomposent par la chaleur en donnant du métal ou du carbure.

Si l'on fait fondre l'*oxyde* de *plomb*, de *cuivre*, d'*antimoine*, d'*étain*, etc., avec un cyanure alcalin, ces oxydes se réduisent à l'état métallique.

Avec les *acides minéraux*, notamment avec l'acide sulfurique, la plupart des cyanures dégagent de l'acide cyanhydrique, reconnaissable à l'odeur d'amandes amères.

Beaucoup de cyanures métalliques sont difficilement décomposés par les *acides minéraux*, les acides chlorhydrique et sulfhydrique exceptés; ils se dissolvent par contre dans les cyanures alcalins.

Le *nitrate d'argent* donne dans la solution des cyanures un précipité blanc de cyanure d'argent (AgCy), soluble dans le cyanure de potassium, peu soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide nitrique, se décomposant par la chaleur rouge en gaz cyanogène (brûlant avec une flamme pourpre) et en argent métallique.

Lorsqu'on mélange un cyanure alcalin avec du *sulfate ferroso-ferrique*, puis avec de l'acide chlorhydrique, la liqueur est colorée par du bleu de Prusse. Pour reconnaître par cette réaction l'acide cyanhydrique libre, il faut préalablement ajouter de la potasse à la liqueur.

Les réactions précédentes ne sont pas applicables au *cyanure de mercure*. Pour obtenir avec ce sel les réactions des cyanures, il faut d'abord en séparer le mercure. La

réaction du bleu de Prusse se produit si l'on ajoute au cyanure de mercure de l'acide chlorhydrique et du fer métallique qui précipite le mercure : on y verse ensuite de la potasse, puis de l'acide chlorhydrique qui dissout le précipité d'oxyde ferroso-ferrique, en laissant le bleu de Prusse en suspension dans le liquide.

Lorsqu'on ajoute un excès de potasse à une solution d'acide cyanhydrique, puis de l'oxyde de mercure en poudre fine, celui-ci se dissout aussi aisément que dans l'acide cyanhydrique libre.

Les *cyanures doubles* ne donnent pas non plus toutes les réactions des cyanures simples ; toutefois ils dégagent de l'acide cyanhydrique quand on les distille avec l'acide sulfurique.

Le *ferrocyanure de potassium* ( $2\text{CyFe}, 4\text{CyK}$ ) précipite les sels de fer au maximum en bleu foncé, les sels de cuivre en marron, les sels de fer au minimum en blanc, bleuissant à l'air. Il n'est pas précipité par le sulphydrate d'ammoniaque.

Le dégagement de l'acide cyanhydrique par les acides minéraux et la formation du bleu de Prusse par les sels de fer sont caractéristiques pour les cyanures.

Tous les cyanures sont des produits artificiels. Le cyanure de potassium et le ferrocyanure de potassium sont les cyanures les plus employés dans les arts et dans les laboratoires de chimie.

### ACIDE ACÉTIQUE.

326. L'acide acétique hydraté ( $\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3, \text{HO}$ ) se présente sous la forme de cristaux incolores, feuilletés et transpa-

rents, qui fondent à 17° en un liquide incolore, très-acide et d'une forte odeur piquante. La chaleur le volatilise entièrement (à 120°) sans le décomposer; sa vapeur est combustible et brûle avec une flamme bleue. Il se mêle en toutes proportions avec l'eau et l'alcool.

L'acide acétique anhydre ( $C^4H^3O^3, C^4H^3O^3$ ) est un liquide incolore, bouillant à 137°,5, et d'une odeur très-forte qui excite le larmoiement; versé dans l'eau, il tombe au fond et ne s'y dissout que par l'agitation ou si l'on chauffe légèrement le liquide.

La plupart des acétates sont solubles dans l'eau et l'alcool; la plupart sont même fort solubles dans l'eau.

La *chaleur rouge* les décompose en donnant, entre autres produits, de l'acide acétique et de l'acétone, et en laissant du métal, de l'oxyde, ou du carbonate mélangé de charbon.

Chauffés avec de l'*acide sulfurique* dilué, les acétates dégagent de l'acide acétique, reconnaissable à son odeur piquante; chauffés avec de l'acide sulfurique concentré et de l'alcool, ils dégagent de l'éther acétique reconnaissable à son odeur agréable.

Chauffés avec de l'*acide arsénieux* et un alcali caustique fixe en poudre bien desséchée, les acétates dégagent du cacodyle (arséniure de méthyle), remarquable par son odeur repoussante.

Le *perchlorure de fer*, mélangé avec un acétate neutre, prend une teinte rouge foncé; l'acide acétique libre ne donne pas cette réaction.

Le *nitrate d'argent* produit, dans les acétates neutres, un précipité blanc cristallin d'acétate d'argent ( $C^4H^3O^3, AgO$ ).

peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante.

Le *protonitrate de mercure* produit, dans l'acide acétique et dans les acides neutres, un précipité blanc cristallin d'acétate de mercure ( $C^4H^3O^3, Hg^2O$ ), que l'eau bouillante décompose en partie en séparant du mercure métallique.

Quand on distille un acétate avec de l'acide sulfurique étendu, et qu'on met la liqueur distillée en digestion avec un excès d'*oxyde de plomb*, on obtient une solution de sous-acétate à réaction alcaline.

Sont caractéristiques pour les acétates : l'odeur et la volatilité de l'acide acétique qu'on en expulse par l'acide sulfurique, les réactions du perchlorure de fer et de l'acide arsénieux.

Tous les acétates sont des produits factices : l'acétate de plomb (*sel de Saturne*), l'acétate et le sous-acétate de cuivre (*verdet, vert-de-gris*), sont employés dans la teinture.

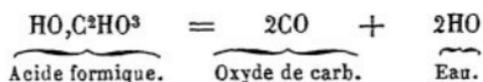
### ACIDE FORMIQUE.

327. L'acide formique ( $C^2HO^3, HO$ ) est un liquide incolore d'une odeur extrêmement piquante, semblable à celle des fourmis qu'on irrite. Il est très-corrosif, et produit sur la peau de véritables brûlures. Il se mêle à l'eau en toutes proportions. Il est volatil sans décomposition, et bout à  $100^\circ$ ; sa vapeur est inflammable, et brûle avec une flamme bleue.

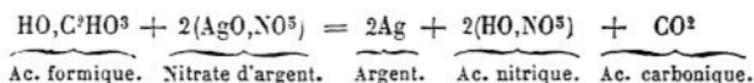
Les formiates sont solubles dans l'eau.

Chauffés avec de l'*acide sulfurique* dilué, ils dégagent de l'acide formique, reconnaissable à son odeur. Lors-

qu'on chauffe l'acide formique ou un formiate avec de l'acide sulfurique concentré, ils se décomposent sans noircir, en dégageant du gaz oxyde de carbone qui, allumé, brûle avec une flamme bleue. Cette réaction se conçoit si l'on considère que l'acide formique renferme les éléments de l'oxyde de carbone et de l'eau :



Le *nitrate d'argent* ne précipite pas l'acide formique libre, et ne précipite les formiates à base d'alcali qu'en solution concentrée. Le précipité, d'abord blanc et cristallin, se réduit rapidement à l'état métallique; à chaud, cette réduction s'opère immédiatement; elle a lieu aussi si l'on chauffe avec le nitrate d'argent, l'acide formique libre, même en solution étendue. L'acide formique, dans cette réaction, s'oxyde, et passe à l'état d'acide carbonique :



Le *nitrate de mercure* ne précipite pas l'acide formique libre; mais, dans les solutions concentrées des formiates à base d'alcali, il produit un précipité blanc, peu soluble, de formiate de mercure; celui-ci devient gris au bout de quelque temps, en mettant en liberté du mercure métallique. Cette réduction s'opère immédiatement à chaud, même dans des liqueurs étendues.

Le *bichlorure de mercure*, étant chauffé avec l'acide formique, se réduit en donnant un précipité de protochlorure

rure de mercure ; si la liqueur est portée en ébullition, il se produit du mercure métallique.

Le *perchlorure de fer* colore en rouge foncé la solution des formiates neutres ; lorsqu'on fait bouillir la liqueur, presque tout le fer se précipite à l'état de sous-sel.

Est caractéristique pour l'acide formique : la réduction qu'il fait éprouver aux sels d'argent et de mercure.

L'acide formique se produit dans une foule de réactions, notamment par l'oxydation des matières organiques (fécule, sucre, gomme), au moyen d'un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse. Il est sécrété par les fourmis, qui le projettent lorsqu'on les irrite ; il entre également dans la composition de la liqueur caustique qui est contenue dans les poils des chenilles et d'autres insectes.

### ACIDE BENZOÏQUE.

328. L'acide benzoïque ( $C^{14}H^5O^3, HO$ ) se présente sous la forme de paillettes incolores et brillantes ; celui du commerce présente généralement une légère odeur de benjoin. Il se volatilise et se sublime entièrement par la chaleur, en répandant des vapeurs âpres qui irritent la gorge. Il est très-peu soluble dans l'eau, mais il se dissout aisément dans l'alcool et dans l'éther.

Les benzoates à base d'alcali ou de terre alcaline sont solubles dans l'eau ; lorsqu'on ajoute un acide minéral à leur solution aqueuse, l'acide benzoïque se précipite à l'état cristallin.

L'*acétate de plomb* ne précipite pas immédiatement l'acide benzoïque libre, mais il précipite des flocons blancs dans la solution des benzoates à base d'alcali.

Le *nitrate d'argent* la précipite en blanc caillebotté; le précipité est soluble dans l'eau bouillante, et se dépose par le refroidissement en paillettes.

Le *perchlorure de fer* précipite en jaune clair la solution des benzoates.

La facilité avec laquelle l'acide benzoïque se sublime, caractérise nettement ce corps.

L'acide benzoïque se rencontre tout formé dans certaines résines, telles que le benjoin, le sang-dragon, le baume de Tolu, etc. On le trouve aussi dans le castoréum ainsi que dans l'urine putréfiée de l'homme et des animaux. Il se produit dans un grand nombre de transformations chimiques, notamment par l'oxydation de l'essence d'amandes amères au contact de l'air.

#### DEUXIÈME GROUPE.

Acides ne pouvant pas être volatilisés par l'ébullition de leurs sels avec l'acide sulfurique étendu.

*Acides oxalique, tartrique, citrique, malique.*

#### ACIDE OXALIQUE.

329. L'acide oxalique cristallisé ( $C^2O^3, HO + Aq$ ) constitue des prismes à base rhombe, incolores, fort solubles dans l'eau et l'alcool, fort acides. Chauffé brusquement à l'air libre, il se volatilise en partie, en répandant des vapeurs qui excitent la toux, tandis qu'une autre partie se décompose.

On connaît des oxalates neutres ( $C^2O^3, MO$ ), des bioxalates ( $2C^2O^3, MO$ ), des quadroxalates ( $4C^2O^3, MO$ ), et des sous-oxalates ( $C^2O^3, nMO$ ).

Les oxalates à base de métal alcalin, et quelques autres, sont solubles dans l'eau.

Tous les oxalates se décomposent par la *calcination* : ceux à base de métal alcalin ou terreux se transforment alors en carbonates, sans déposer de charbon ; les autres oxalates métalliques laissent, soit du métal, soit de l'oxyde, suivant le degré de réductibilité de leur base.

L'*acide sulfurique* concentré, chauffé avec un oxalate sec, dégage des volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique (absorbable par la potasse).

Dans cette réaction, l'acide sulfurique s'empare de la base de l'oxalate, et l'acide oxalique anhydre, au moment d'être mis en liberté, se décompose en ces deux gaz :



Si l'on n'opère pas sur trop peu de matière, on peut enflammer l'oxyde de carbone qui se dégage ; il brûle avec une flamme bleue. Le résidu ne se colore pas, si l'oxalate sur lequel on fait agir l'acide sulfurique est entièrement pur ; il prend, au contraire, une teinte brune ou noire, dans le cas où l'oxalate est mélangé avec une autre matière organique.

Tous les sels de *chaux*, même la solution de gypse, précipitent les oxalates neutres ou additionnés d'ammoniaque en blanc (oxalate de chaux,  $\text{C}^2\text{O}^3, \text{CaO}$ ), insoluble dans les acides oxalique et acétique.

Le *chlorure de baryum* donne un précipité blanc d'oxalate de baryte ( $\text{C}^2\text{O}^3, \text{BaO}$ ), soluble dans les acides minéraux.

Le *nitrate d'argent* produit un précipité blanc d'oxalate

d'argent ( $C^2O^3, AgO$ ), soluble dans les acides et dans l'ammoniaque. L'oxalate d'argent sec fait subitement explosion, lorsqu'on le chauffe au-dessus de  $140^\circ$ .

Les réactions des sels de chaux et de l'acide sulfurique concentré sont caractéristiques pour les oxalates.

330. Plusieurs oxalates se rencontrent dans la nature. Les feuilles et les tiges de la surelle et de la grande oseille contiennent de l'oxalate acide de potasse. Les plantes qui viennent sur les bords de la mer, telles que les chénopodées, les arroches, les amarantes, contiennent de l'oxalate de soude. On trouve de l'oxalate de chaux dans les racines de rhubarbe, de curcuma, de gentiane, de valériane, et dans une foule d'autres plantes. Le même sel est contenu en grande quantité dans les lichens. Les bolets et autres champignons renferment de l'oxalate de potasse acide, ainsi que de l'oxalate de fer et de magnésie. Dans les bancs de lignite, on trouve quelquefois de l'oxalate de fer (*humboldite*).

Le sel d'oseille ou bioxalate de potasse s'emploie comme acide faible pour décaper les métaux. On s'en sert aussi pour enlever les taches de rouille et d'encre, l'oxalate de potasse et de fer étant soluble dans l'eau.

L'acide oxalique est la matière première qui sert, dans les laboratoires de chimie, pour la préparation de tous les oxalates. On l'emploie aussi dans la fabrication des toiles peintes, comme rongeur, c'est-à-dire comme moyen de détruire le mordant sur les parties où la couleur ne doit pas prendre, et où il s'agit de conserver au tissu son premier blanc. En dissolution dans l'eau, l'acide oxalique se vend chez les épiciers, sous le nom d'eau de cuivre, pour le nettoyage des objets de cuivre jaune ou

rouge. On utilise également l'acide oxalique, comme agent décolorant, dans la préparation de la paille destinée à la confection des chapeaux.

### ACIDE TARTRIQUE.

331. L'acide tartrique ( $C^8H^4O^{10}, 2HO$ ) se présente sous la forme de cristaux incolores, inaltérables à l'air, d'une saveur acide agréable, fort solubles dans l'eau et l'alcool. Il fond par la chaleur (à environ  $180^\circ$ ), et répand par la calcination une odeur particulière, semblable à celle du sucre brûlé. Sa solution dévie vers la droite les rayons de lumière polarisée.

Les tartrates se charbonnent par la calcination, et répandent, comme l'acide tartrique, l'odeur du sucre brûlé.

Versé dans la solution d'un *sel de potasse*, l'acide tartrique donne un précipité blanc cristallin, peu soluble dans l'eau froide. Ce précipité apparaît surtout par l'agitation du mélange; il se dissout aisément dans les alcalis et les acides minéraux.

Lorsqu'on verse l'acide tartrique ou un tartrate alcalin dans la solution d'un sel d'alumine, de protoxyde de manganèse ou de sesquioxyde de fer, ces oxydes n'en sont plus précipités par l'ammoniaque ou la potasse, parce qu'il se forme alors des tartrates doubles, solubles et indécomposables par un excès d'alcali.

Le *chlorure de calcium* produit dans la solution des tartrates neutres un précipité blanc de tartrate de chaux. Les sels ammoniacaux empêchent en partie cette précipitation. Le précipité se dissout à froid dans la potasse caustique; si l'on fait bouillir la liqueur, le tartrate de

chaux s'en sépare à l'état gélatineux; il se redissout de nouveau à mesure que la liqueur se refroidit. L'acide tartrique libre ne précipite pas le chlorure de calcium.

L'eau de chaux produit dans la solution des tartrates neutres un précipité blanc, fort soluble dans l'acide tartrique et dans une solution de chlorhydrate d'ammoniaque. Le précipité de tartrate de chaux devient cristallin à la longue. Il se produit également si l'on verse l'eau de chaux en excès dans une solution d'acide tartrique.

Le sulfate de chaux ne précipite pas la solution de l'acide tartrique; il ne précipite qu'à la longue la solution des tartrates neutres.

L'acétate de plomb précipite les tartrates en blanc cristallin.

Le nitrate d'argent les précipite en blanc caillebotté.

L'acide tartrique se rencontre fréquemment dans le règne végétal; il est contenu, soit à l'état libre, soit sous forme de sel de potasse ou de chaux, dans les raisins, les baies de sorbier n'ayant pas atteint la maturité, les mûres, les ananas, etc. On l'emploie comme rongeur dans les fabriques d'indiennes; on le fait également servir à la préparation des boissons rafraichissantes.

332. L'acide paratartrique (ou racémique) qu'on trouve dans les tartres de certains pays, se distingue de l'acide tartrique par les caractères suivants :

Il est bien moins soluble dans l'eau; sa solution n'exerce aucune action sur la lumière polarisée; il renferme de l'eau de cristallisation; il précipite immédiatement la solution du chlorure de calcium et du sulfate de chaux. Le précipité de paratartrate de chaux se dissout

dans l'acide chlorhydrique et en est reprécipité par l'ammoniaque.

### ACIDE CITRIQUE.

333. L'acide citrique ( $C^{12}H^5O^{11}, 3HO + 2Aq$ ) forme des cristaux incolores, dépourvus d'odeur, mais d'une agréable saveur acide; les cristaux renferment de l'eau de cristallisation. Il est fort soluble dans l'eau et dans l'alcool; sa solution n'exerce aucune action sur la lumière polarisée. Il fond par la chaleur, et se décompose à une température élevée en répandant des vapeurs acides.

Les citrates à base d'alcali sont fort solubles dans l'eau; comme les tartrates, ils empêchent la précipitation des sels de fer, de manganèse et d'alumine par les alcalis. Calcinés, ils ne répandent pas l'odeur du sucre brûlé en se charbonnant.

Chauffés avec l'*acide sulfurique* concentré, l'acide citrique et les citrates dégagent un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, d'abord sans se colorer, mais plus tard en noircissant et en produisant ainsi de l'acide sulfureux.

Le *chlorure de calcium* ne précipite pas la solution de l'acide citrique; mais, dans les citrates neutres à base d'alcali, il produit immédiatement un précipité blanc de citrate de chaux ( $C^{12}H^5O^{11}, 3CaO$ ). Ce précipité, insoluble dans la potasse, se dissout aisément dans le chlorhydrate d'ammoniaque; la solution se trouble par l'ébullition, et précipite tout le citrate de chaux.

Lorsqu'on sature par l'ammoniaque une solution d'acide citrique additionnée de chlorure de calcium, elle ne précipite pas immédiatement du citrate de chaux, à moins

que la liqueur ne soit très-concentrée; mais le précipité apparaît immédiatement par l'ébullition du mélange.

L'eau de chaux ne précipite pas à froid la solution de l'acide citrique, ni celle des citrates; mais le précipité se produit par l'ébullition; il se redissout presque entièrement par le refroidissement de la liqueur.

L'acétate de plomb, étant ajouté en excès à la solution de l'acide citrique, produit un précipité blanc de citrate de plomb, fort peu soluble dans l'ammoniaque, mais fort soluble dans le citrate d'ammoniaque. La solubilité du citrate de plomb dans ce dernier sel explique pourquoi le précipité se dissout dans l'ammoniaque, si l'on a employé un excès d'acide citrique par rapport à l'acétate de plomb.

Le nitrate d'argent précipite les citrates en blanc.

L'acide citrique se rencontre à l'état libre dans les citrons, les groseilles, les framboises, les fraises, les baies d'airelle et dans beaucoup d'autres fruits. Il est fréquemment employé dans la teinture et dans la fabrication des indiennes. Les relieurs de livres l'emploient pour préparer une dissolution de fer destinée à donner à la peau un aspect marbré.

### ACIDE MALIQUE.

334. L'acide malique ( $C^8H^4O^8, 2HO$ ) cristallise difficilement en aiguilles ou en mamelons cristallins, fusibles au bain-marie, sans odeur, mais d'une saveur acide; il tombe à l'air en déliquescence; il est également fort soluble dans l'alcool. La solution dévie à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux.

Calciné au contact de l'air, l'acide malique répand

l'odeur du sucre brûlé. Lorsqu'on le distille, il dégage des vapeurs acides et piquantes d'acide maléique qui se condensent sous forme cristalline, en laissant pour résidu de l'acide fumarique.

Les malates sont pour la plupart solubles dans l'eau. Comme l'acide tartrique, l'acide malique empêche la précipitation de l'alumine et d'autres oxydes par les alcalis.

Le *chlorure de calcium* ne précipite ni l'acide malique ni les malates; toutefois, si l'on verse de l'alcool dans la solution d'un malate mélangée de chlorure de calcium, il s'en sépare immédiatement du malate de chaux, sous la forme d'une poudre fine.

L'*eau de chaux* ne précipite, ni l'acide malique, ni les malates.

L'*acétate de plomb* produit un précipité blanc caillebotté de malate de plomb dans la solution de l'acide malique et des malates. Abandonné au sein du mélange, le précipité se convertit en aiguilles nacrées. Il fond dans l'eau bouillante, en prenant l'aspect d'une résine semi-fluide.

Le *nitrate d'argent* précipite les malates en blanc grenu.

L'acide malique se rencontre dans le règne végétal, à l'état de sel de potasse, de chaux, ou de magnésie. Il accompagne souvent l'acide citrique dans les fruits acides ou aigrelets.

## QUATRIÈME PARTIE

### MÉTHODE GÉNÉRALE D'ANALYSE.

335. Lorsque, sans avoir aucune donnée sur la nature d'une substance, on se propose d'en découvrir toutes les parties constituantes et d'acquérir la preuve qu'outre les éléments mis en évidence par l'analyse elle n'en renferme pas d'autres, il faut procéder avec méthode et suivre rigoureusement une marche systématique.

Les méthodes analytiques peuvent être nombreuses et variées dans la forme, mais elles sont toutes basées sur le même principe, et présentent un caractère commun. En effet, dans tous les travaux d'analyse, on fait d'abord usage de certaines propriétés ou réactions qui permettent de diviser tous les corps existants, ou ceux que l'on considère, en classes ou en sections parfaitement tranchées. Ces propriétés sont toujours choisies de telle sorte que chacune de ces sections comprenne, autant que possible, un nombre à peu près égal de corps, possédant tous au même degré les réactions qui ont servi à le grouper. Par l'application d'une autre série de caractères on établit ensuite, dans chacune de ces sections, de nouvelles divisions et subdivisions. En procédant de cette manière, on élimine toujours un certain nombre de

corps, dont on n'a plus à s'occuper; et, après quelques essais généralement peu nombreux, on acquiert ainsi la certitude que les éléments du composé, soumis à l'analyse, appartiennent à telle ou telle section, ou à l'une de ses divisions ou subdivisions. Ce n'est qu'après être parvenu à ce résultat qu'on cherche à déterminer, d'une manière spéciale, les corps auxquels on peut avoir affaire, en se servant alors de leurs réactions particulières et de leurs caractères spécifiques.

Ce serait, sans doute, un travail fort pénible, exigeant beaucoup de temps et de patience, s'il fallait chercher tous les éléments connus dans toute substance proposée. Mais ce cas ne se présente jamais. Les composés chimiques définis, soit artificiels, soit naturels, ne renferment en général qu'un nombre d'éléments fort limité. La plupart d'entre eux sont formés de deux, de trois ou de quatre éléments; d'autres, en nombre bien moins considérable, en renferment cinq ou six, et il est bien rare de trouver des combinaisons ou même des mélanges contenant plus de huit ou dix éléments.

Ajoutons que toute analyse doit être précédée d'un certain nombre d'expériences préliminaires, exécutées dans un ordre déterminé, et au premier rang desquelles se placent les *essais au chalumeau*. L'analyste, par ces essais, acquiert, sur la nature de la matière soumise à l'examen, des données importantes qui indiquent les modifications à faire subir à la marche analytique, pour qu'elle convienne aux cas spéciaux. Au reste, sous ce rapport, l'examen attentif des caractères physiques, de la forme cristalline, de la couleur, de l'odeur, etc., donne souvent des renseignements précieux qu'on ne doit

jamais négliger de se procurer. Il faut aussi s'habituer à prendre, pour ces recherches, le moins de substance possible, et à en mettre toujours une certaine quantité en réserve pour des essais imprévus; 3 à 4 grammes de matière doivent suffire, dans la plupart des cas, pour toute la série des opérations d'analyse qualitative.

## I

### ESSAIS PRÉLIMINAIRES AU CHALUMEAU.

336. A l'aide du chalumeau on constate immédiatement la présence ou l'absence de groupes entiers de corps, et souvent on arrive même à déterminer la plupart des métaux d'une manière aussi prompte que sûre. Ces essais ont donc une grande importance; et comme ils présentent aussi l'avantage de se faire très-rapidement et de n'exiger que quelque sparcelles de matière, ils conviennent parfaitement pour toutes les études préliminaires.

Les essais au chalumeau ont aussi une utilité d'un autre genre: ils servent à contrôler les résultats obtenus par voie humide. Très-souvent on est dans le cas d'examiner au chalumeau des précipités, pour s'assurer de leur nature ou de leur pureté.

Le chalumeau le plus généralement employé dans les laboratoires consiste en un tube conique T (*fig.* 101), ordinairement de laiton ou de maillechort, long de 20 à 25 centimètres, et muni à son extrémité évasée d'une embouchure d'ivoire ou de corne E. L'autre extrémité pénètre à frottement dans un réservoir R, destiné à régulariser le courant d'air produit par l'insufflation et à

condenser la vapeur d'eau. A ce réservoir s'adapte latéralement un tube *t*, d'une longueur de 4 à 5 centimètres, terminé par un bec de platine qui s'y ajuste à frottement. Ce bec *p* est percé d'un trou du diamètre d'une aiguille très-fine.

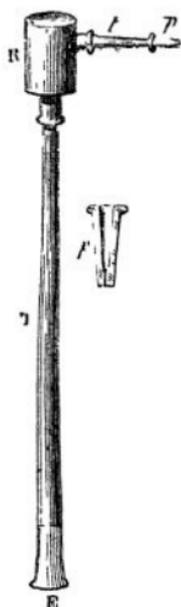


Fig. 101.

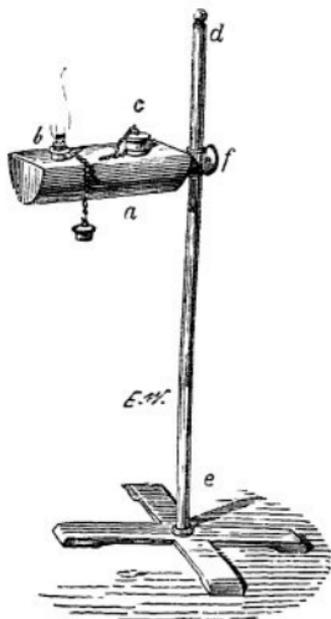
L'usage de ce petit instrument est fort simple ; il faut le tenir de la main droite, placer l'extrémité *E* dans la bouche et diriger le bec devant la flamme d'une bougie ou d'une lampe à huile. Il est indispensable, pour la réussite des essais au chalumeau, de produire un jet continu et régulier. Aussi doit-on, avant toute chose, s'habituer, lorsqu'on souffle au chalumeau, à ne pas faire agir les organes de la respiration. Les joues doivent simplement faire l'office de soufflet ; on remplit

la bouche d'air, que l'on inspire par le nez, et l'on fait passer cet air dans le chalumeau par la contraction des muscles des joues.

Ce jet d'air, dirigé sur la flamme, la recourbe et lui donne la forme d'un dard long et mince, dont la température extrêmement élevée est capable de fondre et de volatiliser des substances sur lesquelles la flamme livrée à elle-même n'aurait qu'une action insensible ; c'est à l'action de ce dard qu'on soumet les substances à essayer. L'énorme accroissement de température produit par le chalumeau dans la flamme tient à ce que le chalumeau condense, dans un petit espace situé au centre de la flamme, la masse d'air qui la baigne extérieurement.

337. **Lampe.** — La plupart des essais au chalumeau peuvent être faits à l'aide de la flamme d'une bougie. Dans certains cas cependant, lorsque l'insufflation doit être longue et que la substance a besoin d'être soumise à une température très-élevée, il est préférable de faire usage d'une lampe à huile.

La disposition la plus convenable pour une semblable lampe est celle qui a été adoptée par Berzelius. Elle se compose (*fig. 102*) d'une boîte à huile *a*, de tôle vernie; son extrémité postérieure s'adapte à un support vertical *ed*, sur lequel elle peut être élevée ou abaissée à volonté à l'aide d'une vis de pression *f*. Cette boîte présente à sa partie supérieure deux ouvertures circulaires munies chacune d'un anneau portant un écrou et destinées à recevoir un couvercle qui les ferme hermétiquement. Par l'une de ces ouvertures *c*, on verse l'huile dans la lampe; dans l'autre, *b*, on place la mèche à l'aide d'un bec oblong.



*Fig. 102.*

Une lampe à alcool ordinaire doit être substituée à la lampe à huile ou à la bougie, dans tous les essais qui se font, dans un tube de verre, sur des substances dont on veut mettre en évidence les parties volatiles.

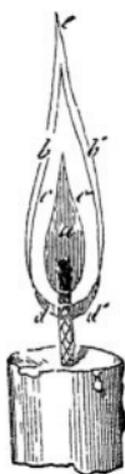
Sous l'action du chalumeau, la flamme de la lampe à

alcool est incomparablement moins chaude que celle de l'huile ou de la bougie ; mais abandonnée à elle-même, elle produit une chaleur plus intense et ne présente pas, comme ces dernières, l'inconvénient de noircir le verre.

**338. Flamme.** — Pour exécuter avec fruit les essais pyrognostiques, il est indispensable de bien connaître la nature de la flamme et celle du dard produit par le chalumeau.

Lorsqu'on examine avec attention la flamme d'une bougie, on remarque qu'elle se compose de différentes parties bien tranchées.

A la base de la flamme (*fig. 103*), on observe une petite portion *dd'* colorée en beau bleu clair, qui l'entoure complètement en cet endroit. A mesure que cette auréole s'éloigne de la mèche, elle devient de plus en plus mince et finit par disparaître tout à fait à l'endroit où les parois de la flamme s'élèvent verticalement. A l'intérieur, au milieu de la flamme, se trouve une partie sombre de forme conique *a* : celle-ci est entourée d'une autre portion *cc'*, dont le pouvoir éclairant est le plus considérable. Enfin, à l'extérieur de cette partie lumineuse, on aperçoit une enveloppe *beb'* très-mince et peu éclairante,



*Fig. 103.*

qui s'élargit sensiblement vers le sommet de la flamme. Cette enveloppe est, de toutes les parties de la flamme que nous venons de mentionner, celle dont la température est la plus élevée. C'est vers le milieu de l'enveloppe, en *bb'*, que la chaleur est le plus intense ;

elle diminue à mesure qu'on approche de la base ou du sommet de la flamme.

Cette constitution de la flamme s'explique aisément. Sous l'influence de la chaleur, le corps gras entre en fusion et monte dans la mèche par l'effet de la capillarité ; là, il est exposé à une chaleur suffisante pour se décomposer en hydrocarbures gazeux et en oxyde de carbone. Tandis que ces gaz tendent à s'élever, l'air atmosphérique afflue de tous côtés et détermine leur combustion. Mais, au début, cette action de l'oxygène de l'air est limitée ; elle ne peut pas s'étendre jusqu'à la partie médiane de la flamme, et dès lors il se forme un noyau central sombre *a* composé uniquement de gaz échappés à la combustion. Dans la portion brillante *cc'* de la flamme s'opère la transformation de l'hydrogène en eau et d'une petite quantité de carbone en oxyde de carbone. Faute d'oxygène, la presque totalité du carbone échappe à cette combustion intérieure, et se sépare à l'état de poussière impalpable. Ces particules de carbone, rendues incandescentes par la chaleur provenant de la combustion de l'hydrogène, communiquent à la portion *cc'* cet éclat particulier qui la caractérise, et sont ensuite transportées à l'extérieur de la flamme par les gaz qui se dégagent sans interruption. Elles arrivent ainsi en contact avec l'oxygène de l'air sans cesse renouvelé, et, comme elles sont encore incandescentes, elles brûlent et se transforment en acide carbonique. C'est donc dans l'enveloppe extérieure de la flamme que la combustion est la plus complète, et que, par suite, la chaleur produite est la plus intense.

Quant à la portion inférieure, *dd'*, colorée en bleu

clair, elle résulte de la combustion de l'oxyde de carbone et d'une faible quantité d'hydrogène carboné ; ces gaz prennent, en effet, naissance et se dégagent dès la première influence de la chaleur.

Ces quatre portions de la flamme, si manifestes dans une bougie, peuvent également être observées, quoique avec moins de facilité, dans la flamme de la lampe à huile.

Pour les essais au chalumeau deux parties de la flamme seulement sont utilisées, savoir : l'enveloppe extérieure pour l'*oxydation* et la portion intérieure et brillante pour les *réductions*. Comme, à l'aide du chalumeau, on est maître d'isoler à volonté l'action de ces deux portions de la flamme, on a donné à l'enveloppe peu lumineuse les noms de *flamme extérieure* ou *flamme d'oxydation*, tandis que la partie brillante a reçu ceux de *flamme intérieure* ou *flamme de réduction*. Il importe beaucoup, dans les essais au chalumeau, de savoir produire à volonté ces deux flammes.

339. *Flamme d'oxydation*. — Pour produire un bon feu d'oxydation, il faut placer le bec du chalumeau presque au contact de la mèche et de manière à diriger un courant d'air dans le milieu de la flamme. On voit ainsi apparaître devant l'ouverture du bec un dard bleu *ab*, (*fig. 104*) peu lumineux, long et étroit, et qui n'est autre chose que la partie bleue inférieure de la flamme naturelle (*fig. 103*), dont la position relative est changée. Au lieu d'environner la flamme, elle est maintenant concentrée dans son intérieur, où elle forme un petit cône. Au delà de ce cône bleu, le dard s'allonge et devient très-peu éclairant.

C'est devant la pointe extrême du dard qu'il faut chauffer la substance qu'on veut oxyder ; là, en effet, la combustion étant complète et l'air atmosphérique ayant un libre accès, l'essai est bientôt saturé d'oxygène. Toutes les fois que l'oxydation n'exige pas une température très-élevée, elle se fait avec d'autant plus de facilité qu'on s'écarte davantage de l'extrémité du cône bleu.

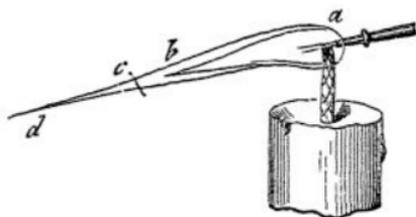


Fig. 104.

340. *Flamme de réduction.* — On obtient cette flamme en plaçant le bec du chalumeau, non dans l'intérieur de la flamme, mais sur la paroi latérale, à une petite distance de la mèche. Par ce moyen, on donne naissance à une flamme jaune et brillante, résultat d'une combustion incomplète, et dont les parties non encore consumées sont éminemment propres à opérer des réductions. Le dard produit dans ces circonstances est, en effet, beaucoup plus large et moins allongé (*fig. 105*) que celui de la flamme d'oxydation ; il peut donc envelopper complètement la matière soumise

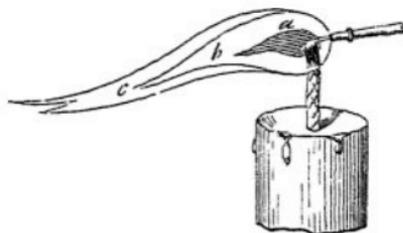


Fig. 105.

à l'essai et la préserver du contact de l'oxygène de l'air ; l'effet est alors le même que si on la chauffait dans une atmosphère de gaz inflammable d'une action réductrice très-puissante.

341. A l'aide du chalumeau et de la flamme d'une

lampe ou d'une bougie, on peut donc, à volonté, obtenir une haute température, oxyder ou désoxyder les combinaisons métalliques.

Lorsqu'une matière doit subir une chaleur intense, il faut la soumettre de préférence à la flamme d'oxydation, en se rappelant que le point le plus chaud est en *c* (*fig.* 104), un peu en avant de l'extrémité du cône bleu; de *c* vers *d* la température du dard décroît moins rapidement toutefois que de *c* vers *b*.

**342. Supports.** — Pour réussir dans les essais au chalumeau, il est indispensable de n'opérer que sur des quantités très-faibles de matière. Celles-ci ont naturellement besoin de reposer sur un corps solide, ou d'être fixées d'une manière quelconque.

Le *charbon de bois* de pin ou de saule, bien cuit, et débité à fil droit, est le support qui convient le mieux dans un grand nombre de cas. On le façonne, avec une scie, en longs parallépipèdes, et l'on pratique à leur extrémité, sur l'une des deux faces perpendiculaires aux couches du bois, une petite excavation destinée à recevoir la matière à essai.

Il faut éviter de faire usage des sections du charbon parallèles aux couches ligneuses, car elles présentent l'inconvénient de pétiller, et les fondants s'étalent à leur surface.

Un *fil de platine* remplace le charbon dans les cas où celui-ci pourrait empêcher la réaction qu'on veut produire. Ce fil (*fig.* 106) doit avoir 0,4 de millimètre de diamètre; on le coupe en morceaux de 4 à 5 centimètres de longueur, qu'on recourbe par un bout en forme de

crochet ; l'autre extrémité est fixée dans un bouchon de liège *b*. C'est ce crochet qui sert de support ; après l'avoir légèrement humecté, on le plonge dans le fondant (borax ou sel de phosphore)



Fig. 105.

qui s'y attache et que l'on chauffe ensuite à la flamme de la lampe. On obtient de cette manière un verre transparent, auquel on fait adhérer une parcelle, préalablement humectée, de la substance ; on expose ensuite le verre au dard du chalumeau en examinant les effets, soit du feu d'oxydation, soit du feu de réduction.

Une *lame mince de platine* est substituée au fil, lorsqu'on a pour but de fondre une substance qui ne peut être soumise à l'action réductrice du charbon.

Une *petite cuiller de platine* est très-utile pour la fusion et la désagrégation de la matière par le bisulfate de potasse, ou le salpêtre.

Enfin, une *pince à bouts de platine* (fig. 107), à l'aide de laquelle on saisit la matière à essayer, est nécessaire pour examiner la fusibilité d'une substance, ou la coloration qu'elle

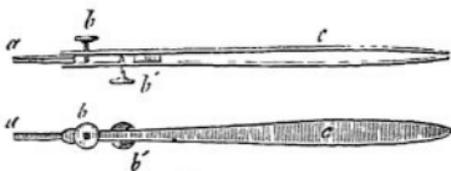


Fig. 107.

communiqué à la flamme bleue du chalumeau. La disposition de cette pince est telle que les serres de platine *a* s'appliquent l'une sur l'autre par l'effet de la force de ressort des lames *c*, auxquelles elles sont fixées, et s'écartent lorsque, pour saisir la pièce d'essai, on presse à la fois les deux boutons *b* et *b'*. Les deux sup-

ports de platine ne doivent jamais être employés pour les substances susceptibles de se réduire facilement à l'état métallique, ou de dégager de l'arsenic, sous l'action du chalumeau. Lorsque l'essai ne peut pas être fait sur du charbon, on emploie, pour ces sortes de substances, de *petites coupelles* de terre de pipe ou de kaolin, qu'on place dans une excavation faite sur le charbon, et sur lesquelles on met le mélange de substance et de fondant.

343. Pour découvrir les corps volatils, on se sert de *petits tubes fermés* par un bout, dans lesquels on introduit la matière à essayer; on l'expose ainsi, soit à la flamme de la lampe à alcool, soit au dard du chalumeau, suivant le degré de chaleur qu'on veut produire. Les matières volatiles se subliment et se condensent sur les parois froides du verre.

Certains composés contiennent des substances qui ne sont pas volatiles par elles-mêmes, mais qui le deviennent

par l'oxydation. Le *grillage* des corps de cette nature se fait très-simplement dans un tube ouvert par les deux bouts.

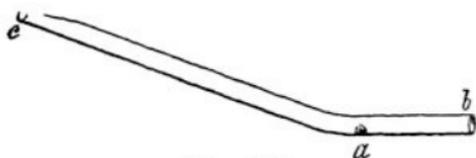
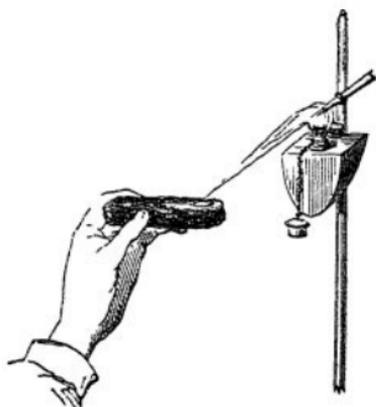


Fig. 118.

On place l'essai en *a* (*fig. 108*), dans la partie légèrement recourbée du tube *bc*. La branche inclinée de celui-ci détermine alors un tirage qui renouvelle constamment l'air autour de la matière.

344. La *cencre d'os*, réduite en une poudre très-fine dont on recueille les parties les plus ténues par des lévigations, est employée (avec du plomb) pour la coupellation des métaux ou des minerais contenant de l'or ou

de l'argent. La manière d'opérer est très-simple : on creuse une excavation dans le charbon et on la remplit de cette poudre d'os, qu'on presse légèrement sous le pilon d'agate, de façon à obtenir une surface concave parfaitement unie. On place ensuite au milieu de cette petite coupelle la matière préalablement fondue avec du plomb, et l'on expose le tout à la flamme extérieure (*fig. 109*). Par l'action du feu, l'essai fond : le bain métallique, recevant aussitôt le contact de l'air, devient très-brillant et se recouvre de taches lumineuses qui s'agitent à la surface et se précipitent vers les bords. Ces taches proviennent d'une pellicule très-mince, mais d'épaisseur variable, d'oxyde de plomb fondu, qui se forme sans cesse et donne lieu au phéno-

*Fig. 109.*

mène des anneaux colorés. La litharge fondue est aussitôt absorbée par la coupelle, et forme autour du métal, qui diminue et s'arrondit de plus en plus, une tache dont l'étendue augmente à mesure que l'essai avance. Il se forme en même temps, au-dessus de la coupelle, une fumée blanche, produite par la vapeur du plomb brûlant dans l'air. Enfin, le départ a lieu et les métaux précieux restent sur la coupelle.

Cet essai peut se faire en quelques instants ; il est si délicat, qu'il permet d'extraire du plomb du commerce des grains d'argent perceptibles à l'œil nu.

345. **Instruments accessoires.** — Aux objets précédemment mentionnés, il faut encore ajouter :

Un *petit mortier d'agate*, de 4 à 5 centimètres de diamètre, muni de sa molette. Il sert à réduire en poudre fine les substances dures.

Un *marteau d'acier durci*, pour détacher de petits fragments de la substance à essayer.

Une *petite enclume* d'acier poli. Elle a la forme d'un parallépipède de 4 centimètres de longueur sur 3 centimètres de largeur et 1 centimètre d'épaisseur. On en fait usage pour briser les minéraux, et pour essayer si les culots métalliques obtenus dans les essais sont malléables (s'aplatissent sous le marteau), ou sont cassants.

Une *loupe* pour examiner les globules métalliques et mieux apprécier les couleurs communiquées aux fondants par diverses substances.

Un *barreau aimanté*, pour reconnaître si le produit de l'essai contient du fer ou de l'oxyde de fer magnétique.

Un *couteau d'acier* et quelques limes de formes diverses.

346. **Réactifs.** — Les réactifs, pour les essais au chalumeau, sont toujours employés en quantité fort minime; leur nombre est d'ailleurs très-restreint.

Trois sels seulement reçoivent une application tout à fait générale, savoir : le borate de soude, le phosphate double de soude et d'ammoniaque, et le carbonate de soude. Pour plus de brièveté, on les désigne respectivement sous les noms de *borax*, de *sel de phosphore*, et de *soude*. Il est essentiel que ces substances soient chimiquement pures; sans cette condition, elles pourraient fréquemment donner des résultats erronés.

Ces trois sels sont les agents les plus importants de la voie sèche; aucune substance minérale ne leur résiste.

Le *borax* est le fondant par excellence de tous les corps, acides ou basiques.

Le *sel de phosphore*, le dissolvant spécial des oxydes, expulse les acides de leurs combinaisons.

La *soude*, le dissolvant spécial des acides, élimine les oxydes et facilite la réduction des métaux.

347. Outre ces trois réactifs généraux, il en existe d'autres, qui présentent une grande utilité dans plusieurs déterminations particulières.

Le *salpêtre* sert à faciliter l'oxydation des corps et à déterminer, pour les métaux, les caractères relatifs à leur maximum d'oxydation.

Le *bisulfate de potasse* est employé pour la recherche des acides borique, nitrique et fluorhydrique, ainsi que du brome et de l'iode.

L'*acide borique vitreux* sert pour la recherche de l'acide phosphorique et pour la détermination des traces de cuivre disséminées dans le plomb.

Le *nitrate de cobalt*, en solution aqueuse, jouit de la propriété de communiquer à différents oxydes, par une forte calcination, des colorations particulières et quelquefois caractéristiques. On l'emploie pour reconnaître la présence de l'alumine et de la magnésie; avec la première, il donne une belle couleur bleue, avec la seconde, une teinte rose. (La silice n'empêche pas la manifestation de ces caractères.) Les oxydes de zinc, d'étain et d'antimoine prennent, par le nitrate de cobalt, une coloration verte plus ou moins intense.

L'*étain*, en feuilles coupées par petites bandes, sert à

opérer des réductions, surtout dans les cas où la matière contient des oxydes métalliques qui donnent un résultat plus certain lorsqu'ils sont ramenés à un degré inférieur d'oxydation.

Le *fer*, sous forme de fils de clavecin, s'emploie pour séparer le cuivre, le plomb, le nickel et l'antimoine, lorsque ces métaux sont combinés avec le soufre ou avec certains acides fixes. On enfonce l'extrémité du fil de fer dans la matière en fusion, et l'on dirige ensuite sur l'essai le dard du chalumeau. L'emploi du fil de fer est surtout avantageux pour la recherche de l'acide phosphorique; lorsqu'on l'introduit dans la matière en fusion, il se produit, dans le cas des phosphates, un phosphure de fer ayant l'apparence d'un globule métallique blanc et cassant.

Le *plomb*, tout à fait pur et surtout exempt d'argent, sert aux coupellations; on l'emploie sous la forme de lames minces.

L'*oxyde de cuivre* permet de découvrir le chlore, le brome et l'iode.

Le *cyanure de potassium*, mélangé à la soude, facilite beaucoup la réduction des métaux.

#### RÈGLES GÉNÉRALES POUR LES ESSAIS AU CHALUMEAU.

348. Pour faire commodément ces essais, il convient d'avoir une petite table exclusivement réservée au chalumeau, et contenant, dans un tiroir, tous les instruments et réactifs dont nous venons de parler. La table doit être recouverte d'une ou de plusieurs feuilles de papier blanc, relevées sur les bords, afin que l'essai ne soit pas perdu s'il vient à se détacher du support.

Les substances à essayer sont soumises à l'action du chalumeau avec ou sans addition de réactifs. On procédera à ces essais dans l'ordre suivant.

**349. Essai dans un tube fermé par un bout.** — On détermine par cet essai la présence des principes volatils, et la manière dont la substance se comporte sous l'influence de la chaleur, à l'abri du contact de l'air.

On introduit au fond du tube une petite quantité de la substance et on l'expose d'abord à la flamme de la lampe à alcool ; si rien de particulier ne se manifeste à cette température, on la porte peu à peu au rouge.

Voici les phénomènes qui peuvent se présenter :

*Dégagement d'eau.* — La plupart des hydrates laissent dégager de l'eau qui se condense et ruisselle sur les parois froides du tube. Dans ce cas, il peut être utile d'examiner si cette eau offre aux papiers colorés une réaction acide ou alcaline.

*Formation d'un sublimé.* — Ce sublimé peut être produit par des corps volatils, tels que les sels ammoniacaux, les sels de mercure, les combinaisons du soufre et de l'arsenic.

*Dégagement de gaz oxygène.* — Pour reconnaître le dégagement de ce gaz, il faut présenter à l'orifice du tube une allumette ayant encore quelques points en ignition, et observer si elle s'enflamme. Beaucoup de chlorates, bromates, iodates, nitrates et peroxydes développent du gaz oxygène par la calcination.

*Dégagement de vapeurs rutilantes.* — Cette réaction appartient exclusivement aux nitrates et aux nitrites.

*Dégagement d'acide carbonique.* — On l'observe avec

tous les carbonates, à l'exception des carbonates alcalins, et même des carbonates alcalino-terreux qui ne se décomposent qu'à une température extrêmement élevée. Si cette réaction se manifeste, il faut examiner le résidu, et voir s'il est attiré par le barreau aimanté. (Le fer spathique laisse un résidu d'oxyde de fer magnétique.)

*Dépôt de charbon.* — La plupart des matières organiques noircissent en abandonnant du charbon.

**350. Essai dans un tube ouvert par les deux bouts.** — On soumet la substance à un véritable grillage, afin de mettre en évidence certains principes qui ne sont pas directement volatilisables, mais qui le deviennent par l'oxydation. Beaucoup de sulfures et d'arséniures dégagent, dans ces circonstances, de l'acide sulfureux ou arsénieux.

*La matière répand de l'odeur.* — Les sulfures métalliques dégagent l'odeur particulière du soufre en combustion; les arséniures, une forte odeur d'ail.

*Il se forme un sublimé métallique.* — Il peut être dû à des arséniures ou à des composés mercuriels.

*Il se produit un sublimé blanc.* — Arséniures, antimoineures, sels de mercure, sels ammoniacaux.

*Il se forme un sublimé coloré et fondu.* — Les persulfures donnent un sublimé jaune brun de soufre fondu; les sulfarséniures, un sublimé complexe, coloré en noir rouge-noir ou jaune, et composé de couches différentes de soufre et de sulfure d'arsenic.

**351. Essai sur le charbon.** — On place un petit fragment de la substance dans une excavation faite sur le

charbon, et l'on examine comment elle se comporte sous le dard du chalumeau. La plupart des phénomènes déjà observés dans les deux essais précédents viennent alors se reproduire ; mais voici d'autres réactions qui peuvent également se présenter.

a. *La matière fond sans se volatiliser et sans changer de couleur, et pénètre dans les pores du charbon.* — Cette réaction est particulière à la plupart des sels alcalins et à quelques composés alcalino-terreux. Le résidu qu'ils laissent colore en brun le papier de curcuma, après une forte calcination dans la flamme intérieure. Quelques hydrosilicates, notamment les zéolithes, se comportent comme les corps précédents.

b. *La matière est très-difficilement fusible ou infusible, et ne change pas de couleur.* — Ce caractère appartient à la silice et à beaucoup de silicates, à l'alumine et à plusieurs sels alcalino-terreux. Les alcalis terreux répandent une vive lueur blanche sous le dard du chalumeau.

c. *La matière ne semble pas s'altérer ou devient seulement plus foncée, mais elle ne subit pas de fusion, ne répand pas de fumée et ne forme pas d'enduit sur le charbon.* — Dans ce cas se trouvent beaucoup d'oxydes métalliques, savoir : le peroxyde de manganèse, le sesquioxyde de fer (au feu de réduction il se transforme en oxyde magnétique), les oxydes de nickel, de cobalt, et de chrome.

d. *La matière est infusible et inaltérable au feu d'oxydation ; exposée au feu de réduction, elle ne donne pas de culo métallique, mais elle développe des fumées blanches qui se déposent sur le charbon sous forme d'enduit.* — Oxyde de zinc et oxyde de cadmium.

*Oxyde de zinc.* — Chauffé légèrement au feu d'oxyda-

tion, il se colore en jaune, et redevient blanc par le refroidissement; chauffé jusqu'à l'incandescence, il répand une vive lueur. Au feu de réduction, il disparaît lentement et dépose sur le charbon un enduit *blanc*, qui est de l'oxyde de zinc régénéré.

*Oxyde de cadmium.* — Il ne manifeste rien de particulier au feu d'oxydation; au feu de réduction, il disparaît peu à peu et recouvre le charbon, tout à l'entour de l'essai, d'un enduit *jaune foncé* d'oxyde régénéré. La couleur n'en devient bien manifeste qu'après un complet refroidissement.

*e. La matière se réduit à l'état métallique avec formation d'un enduit.* — Oxydes de plomb, de bismuth et d'antimoine.

*Oxyde de plomb.* — Au feu de réduction, il donne immédiatement et avec effervescence un culot métallique qui se volatilise lentement et régénère de l'oxyde; celui-ci se dépose sur le charbon sous la forme d'un enduit *jaune*. (Chauffé dans la flamme d'oxydation, sur un support autre que le charbon, l'oxyde de plomb prend simplement une couleur plus foncée; il fond par une chaleur intense en un verre jaune foncé.)

*Oxyde de bismuth.* — Au feu de réduction, il est rapidement réduit à l'état métallique; par un feu soutenu, le culot se volatilise et donne un enduit *jaune brun* d'oxyde régénéré. (Soustrait à l'action du charbon, l'oxyde de bismuth se comporte comme l'oxyde de plomb; le verre est d'un brun foncé à chaud, et d'un jaune pâle après le refroidissement).

*Oxyde d'antimoine.* — Au feu d'oxydation, il se volatilise et se déplace sur le charbon pour se condenser sur

les parties froides ; au feu de réduction, il donne un culot métallique qui se volatilise aisément, et se réoxyde en déposant un enduit *blanc*.

f. *La matière se réduit à l'état métallique sans déposer d'enduit.* — Plusieurs oxydes métalliques sont nettement caractérisés par cette réaction, savoir :

*Oxyde d'étain.* — Il se réduit difficilement à l'état métallique. Pour obtenir un culot, il faut une flamme de réduction très-franche et bien soutenue.

*Oxyde de cuivre.* — Soumis au feu d'oxydation, il fond en un globule noir qui s'élargit et présente du cuivre réduit à l'état métallique à une température inférieure au point de fusion du cuivre. Le culot se réoxyde à la surface pendant le refroidissement.

*Oxydes d'argent, d'or, de platine.* — Ils sont immédiatement réduits dans les deux flammes.

g. *La matière produit une déflagration.* — Nitrates, chlorates, perchlorates, iodates et bromates.

h. *La fusibilité pure et simple d'une substance, sous le dard du chalumeau, est en général un caractère de peu d'importance.* Toutefois, lorsque la matière est un métal, il peut être utile de consigner ce résultat qui peut alors donner une indication assez précise. Ainsi :

*Antimoine, plomb, bismuth, cadmium, zinc.* — Ils fondent aisément, et le charbon se recouvre d'un enduit autour de l'essai.

*Etain.* — Il fond aisément et s'oxyde sans former d'enduit.

*Argent cuivre, or.* — Ils fondent difficilement, sans donner d'enduit.

*Fer, nickel, cobalt, platine.* — Ils sont infusibles.

**352. Coloration de la flamme.** — Plusieurs substances jouissent de la propriété de colorer la flamme extérieure du chalumeau d'une manière particulière et plus ou moins intense. Dans quelques cas cette coloration est assez tranchée pour accuser immédiatement la présence de certaines substances. Pour obtenir un résultat bien net, il importe d'employer une flamme d'oxydation dont le dard bleu soit bien délié, et sans flamme jaune; sous ce rapport, la flamme d'une bougie se prête le mieux à cet essai.

Certaines substances fusibles permettent l'emploi du fil de platine, mais c'est en général avec la pince à bouts de platine qu'on saisit une parcelle du corps à examiner.

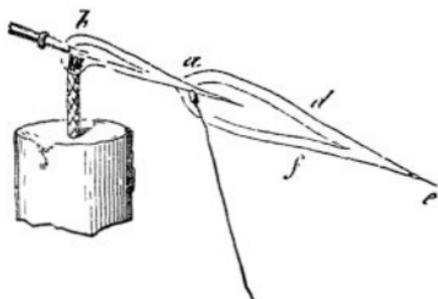


Fig. 110.

Les essais précédents indiquent d'ailleurs s'il n'est pas susceptible d'attaquer le platine; dans le cas d'un métal aisément réductible ou fusible, il faut employer le charbon pour support.

La substance est introduite dans la flamme d'oxydation à l'extrémité *a* (fig. 110) du dard bleu. On voit alors la flamme s'allonger et s'élargir considérablement autour de la pièce d'essai et prendre la forme *adef*. Cette partie élargie acquiert avec certaines substances une coloration caractéristique. Toutefois, ces colorations sont beaucoup plus nettes et plus faciles à observer, lorsqu'au lieu de porter le fil de platine dans le dard du chalumeau, on le place simple-

ment au bord de la flamme à gaz d'un bec de Bunsen (pag. 24, fig. 16). Celui-ci doit être réglé de façon à ce que le gaz soit complètement brûlé afin que la flamme qu'il donne ne soit pas éclairante.

Voici les colorations que produisent les diverses substances :

*Jaune.* — La soude et les sels de soude. Le mélange d'une quantité, même considérable, d'un sel de potasse n'altère pas cette coloration.

*Violette.* — La potasse et les sels de potasse. Cette teinte est masquée par la présence d'une très-petite quantité d'un sel de soude.

*Rouge.* — Les sels de strontiane, de chaux et de lithine, humectés d'acide chlorhydrique. La coloration est rouge purpurine avec les sels de strontiane, et rouge jaunâtre avec les sels de chaux.

*Vert jaunâtre.* — Les sels de baryte, préalablement humectés d'acide chlorhydrique. La coloration est peu intense.

*Vert-émeraude.* — Les sels de cuivre (acétate, carbonate, iodure, etc.), dont l'acide ne colore pas la flamme par lui-même.

*Vert bleuâtre.* — Les phosphates, préalablement humectés d'acide sulfurique.

*Vert jaunâtre.* — L'acide borique et les borates exempts de soude. La coloration est très-intense. Le borax seul ne produit pas la coloration verte, mais il donne la coloration jaune due à la soude; la coloration verte n'apparaît qu'après que le sel a été calciné et humecté d'acide sulfurique.

*Bleue.* — Chlorure et bromure de cuivre. (Coloration

à peine sensible avec l'arsenic, l'antimoine et le plomb métalliques.)

La coloration communiquée à la flamme extérieure par les combinaisons du cuivre avec les corps halogènes peut servir à reconnaître ceux-ci; les teintes produites par le chlore et l'iode sont très-tranchées; le brome donne une nuance intermédiaire. L'essai se fait de la manière suivante : On sature, sur le fil de platine, une perle de sel de phosphore avec de l'oxyde de cuivre, de manière à la rendre tout à fait opaque, et on la met encore incandescente en contact avec une parcelle de la substance à essayer, de manière à l'y faire adhérer. Lorsqu'on présente ensuite la perle à l'extrémité de la flamme extérieure, celle-ci se colore : en *bleu intense bordé de pourpre*, avec les chlorures; en *bleu bordé de vert*, avec les bromures; en *vert-émeraude intense*, avec les iodures.

353. **Grillage.** — Lorsqu'une substance, soumise aux essais précédents, a été reconnue exempte de corps combustibles, on peut directement la traiter au chalumeau par les réactifs tels que le borax, le sel de phosphore et la soude. Mais s'il résulte de ces premiers essais que la substance renferme des sulfures ou des arséniures, il est indispensable de la soumettre préalablement à un traitement spécial, ayant pour effet l'élimination de toutes les substances volatiles ou combustibles, dont la présence pourrait nuire à la netteté des réactions, et même en masquer les effets. On évite cet inconvénient par le *grillage*.

Cette opération doit être exécutée avec soin. On introduit une petite quantité de la matière, réduite en poudre impalpable, dans une excavation peu profonde pratiquée

sur le charbon, et on la comprime légèrement de manière à lui donner une certaine consistance et à diminuer l'épaisseur de la couche. On y dirige ensuite la portion la plus extrême de la flamme extérieure, en évitant de trop chauffer, surtout au commencement; dans tous les cas il ne faut pas dépasser la chaleur rouge. Ce traitement a pour effet d'éliminer la plus grande partie du soufre et de l'arsenic, et d'oxyder les métaux avec lesquels ils étaient combinés; une partie du soufre et de l'arsenic s'oxyde aussi et reste en combinaison à l'état de sulfate et d'arséniate. Dès la disparition de toute odeur sulfureuse ou arsenicale, on substitue à la flamme d'oxydation un feu de réduction peu intense. Les sulfates et les arséniates sont ramenés à l'état de sulfures et d'arséniures, et il se dégage de nouveau du soufre et de l'arsenic. On applique ensuite un dernier feu d'oxydation, très-ménagé, qui souvent développe encore une faible odeur sulfureuse. La matière ainsi traitée se présente sous la forme d'une masse légèrement agglutinée et poreuse (elle ne doit pas être fondue). Après ce premier traitement on la retourne, et l'on opère de même sur la face qui avait d'abord été en contact avec le charbon.

Pour éliminer la totalité du soufre et de l'arsenic, il est en général nécessaire de recommencer toute l'opération une seconde et même une troisième fois, après avoir réduit en poudre fine, dans le mortier d'agate, la matière soumise à un premier grillage.

Lorsque la matière contient de l'antimoine, celui-ci se volatilise en partie dès le commencement du grillage, mais une autre partie se transforme en acide antimonieux qui n'est pas volatil. Dans le cas où elle renferme beaucoup

de soufre et d'arsenic, il est utile de l'en débarrasser en plus grande partie, en la chauffant dans le tube incliné et ouvert par les deux bouts (350). On termine ensuite le grillage sur le charbon et sous le dard du chalumeau.

Comme les réactifs qu'on emploie au chalumeau ne s'appliquent, à proprement parler, qu'à des corps oxydés, c'est donc cette forme qu'il faut donner, par le grillage, à toutes les substances qui ne l'ont pas déjà.

On reconnaît que le grillage a été bien conduit, quand la matière chauffée au contact de l'air ne dégage pas d'odeur sulfureuse ou arsenicale; qu'elle présente un aspect tout à fait mat, et se laisse aisément réduire en une poudre impalpable dans le mortier d'agate.

**354. Essai au borax.** — L'emploi du biborate de soude est fondé sur la grande tendance que présente l'acide borique à s'unir aux oxydes métalliques pour former avec eux des sous-borates fusibles. Cette affinité de l'acide borique pour les bases lui communique la propriété d'expulser de leurs combinaisons les acides moins forts que lui. D'une autre part, le borax dissout aussi les acides, notamment la silice, et forme avec eux des sels mixtes, acides et fusibles. Il est donc le fondant par excellence des substances minérales. Les verres qu'il produit par la fusion avec d'autres corps conservent en général leur transparence après le refroidissement; très-souvent ils sont colorés d'une manière particulière.

Le borax est employé sur le fil de platine, recourbé en crochet. On fait rougir celui-ci et on le plonge encore incandescent dans le sel, qui y adhère alors aisément. Sous le dard le borax se boursoufle, perd toute son eau

et se transforme en une goutte limpide et incolore qui se fige et s'arrête dans la courbure. Tandis que le fondant est encore pâteux, on le met en contact avec une très-petite parcelle (1) de la substance à essayer, et l'on expose le mélange à l'action de la flamme, en ayant soin d'observer si la fusion du mélange s'opère avec lenteur ou facilité, si le verre produit est coloré, et quel est l'effet des deux flammes sur cette coloration; si la coloration change, augmente ou diminue par le refroidissement de la perle, et enfin si le verre conserve ou perd sa transparence.

Le borax saturé de certaines substances, telles que la baryte, la strontiane et la chaux, donne, après le refroidissement, un verre incolore et transparent susceptible de se transformer en un émail blanc de lait, lorsqu'on l'expose à diverses reprises et pendant quelques instants à la flamme extérieure. On dit, dans ce cas, que le verre devient *opaque au flamber*. Il est utile de constater cette propriété; elle sert à distinguer les terres alcalines de la silice et de l'alumine.

Le tableau suivant résume les différentes colorations qu'on observe dans les essais au borax.

(1) Il est extrêmement important de n'opérer que sur de très-faibles quantités de matière; sans cette condition, la plupart des réactions sont masquées, et l'on n'obtient avec le borax que des verres noirs entièrement opaques. Ce n'est qu'après avoir obtenu un verre incolore et transparent qu'il faut augmenter successivement la dose de la matière, pour s'assurer si la perle devient opaque, ou prend une couleur particulière par la saturation.

## RÉACTIONS DES OXYDES

COULEUR de LA PERLE.	DANS LA FLAMME D'OXYDATION	
	A CHAUD.	A FROID.
Incolore.	Silice (se dissout lentement dans le borax)..... Alumine..... Etain..... Baryte..... Strontiane.... Chaux..... Magnésie..... Argent..... Zinc..... Cadmium..... Plomb..... Bismuth..... Antimoine.....	Silice.  Alumine. Etain. Baryte..... Strontiane.. Chaux..... Magnésie... Argent.....  Zinc..... Cadmium... Plomb. Bismuth. Antimoine.
	Même en grande quantité.  Seulement en petite quantité; autrement verres jaunes.	Donnent au flamber des perles blanches opaques.
Jaune, rouge jaunâtre, rouge, rouge brun.	Zinc (jaune pâle)..... Cadmium (jaune pâle)..... Plomb (jaune pâle)..... Bismuth (jaune rougeâtre)... Antimoine (jaunâtre)..... Fer (rouge foncé). Chrome (rouge foncé).	Fer (jaune). Nickel (rouge brun). Manganèse (rouge violacé).
Violet améthyste.	Nickel. Manganèse.	
Bleue.	Cobalt.	Cobalt. Cuivre (bleu tirant plus ou moins sur le vert).
Verte.	Cuivre.	Chrome (vert tirant légèrement sur le jaune).

MÉTALLIQUES AVEC LE BORAX.

COULEUR de LA PERLE.	DANS LA FLAMME DE RÉDUCTION	
	A CHAUD.	A FROID.
Incolore.	<p>Silice. Alumine. Etain. Baryte. Strontiane. Chaux. Magnésie. Manganèse. Argent..... Zinc..... Cadmium... Plomb..... Bismuth... Antimoine.. Nickel.....</p> <p>Ces verres sont généralement gris; ils ne deviennent incolores que par un feu soutenu.</p>	<p>Silice. Alumine. Etain. Baryte..... Strontiane. Chaux..... Magnésie... Manganèse Argent..... Zinc..... Cadmium... Plomb..... Bismuth... Nickel.....</p> <p>Donnent au flamber des perles blanches opaques.</p> <p>Il faut un feu longtemps soutenu, autrement ces verres sont gris.</p>
Bleue.	Cobalt.	Cobalt.
Verte.	Fer. Chrome.	Fer (vert-bouteille). Chrome (vert-émeraude).
Grise et opaque.	<p>Argent..... Zinc..... Cadmium... Plomb..... Bismuth... Antimoine.. Nickel.....</p> <p>Par un feu de réduction peu soutenu; autrement ces verres sont incolores.</p> <p>L'opacité n'apparaît nettement que pendant le refroidissement.</p>	<p>Argent..... Zinc..... Cadmium... Plomb..... Bismuth... Antimoine.. Nickel.....</p> <p>Par un feu de réduction peu soutenu; autrement ces verres sont incolores.</p>
Rouge ou rouge brun et trouble.	Cuivre.	Cuivre.

353. **Essais au sel de phosphore.** — Soumis à l'action du chalumeau, le phosphate double de soude et d'ammoniaque bouillonne, se boursoufle et laisse dégager son eau et son ammoniaque. Il se transforme ainsi en métaphosphate de soude, dont la composition se rapproche de celle du borax (202). Aussi existe-t-il une grande analogie entre le mode d'action de ces deux substances. L'une et l'autre agissent par l'acide qu'elles renferment, et dont la tendance à s'emparer des oxydes métalliques détermine la formation de sels basiques fusibles.

Le sel de phosphore sert plus particulièrement à la détermination des oxydes métalliques dont il fait mieux que le borax ressortir les couleurs caractéristiques. Avec les acides, le sel de phosphore se comporte autrement que le borax : au lieu de les dissoudre, il exerce sur eux, en quelque sorte, une action répulsive ; sous son influence, les acides volatils se subliment, tandis que les acides fixes demeurent en suspension dans le verre sans s'y dissoudre. Sous ce rapport, le sel de phosphore est un bon réactif pour les silicates ; il les décompose, s'empare des bases, et la silice, devenue libre, apparaît dans le sel en fusion sous la forme d'une masse gélatineuse ; elle se dissout au contraire facilement, et en grande quantité, dans le borax en donnant un verre incolore et transparent.

L'alumine, la baryte, la strontiane, la chaux, et la magnésie, ainsi que l'antimoine, le plomb, le bismuth, le cadmium, et le zinc, se comportent avec le sel de phosphore comme avec le borax.

Au feu d'oxydation, la magnésie colore également le sel de phosphore en rouge-améthyste, mais avec moins

d'intensité que le borax. La perle de borax peut, en effet, paraître noire et opaque par suite d'une addition trop forte de magnésie, ce qui ne se produit jamais avec le sel de phosphore.

Le fer donne avec ce réactif, au feu d'oxydation, un verre jaune rougeâtre à chaud, jaune, puis verdâtre, pendant le refroidissement, et finalement incolore; au feu de réduction, il est rouge à chaud, jaune puis verdâtre, pendant le refroidissement. La perle de borax, dans la flamme d'oxydation, est rouge à chaud, et jaune à froid; elle est d'un vert bouteille avec la flamme de réduction.

Les réactions du nickel et du cobalt, ainsi que celles du cuivre, sont sensiblement les mêmes avec les deux réactifs, mais les colorations des perles de borax sont un peu plus intenses.

Le chrome produit avec le sel de phosphore, dans les deux flammes, un verre transparent, qui est rougeâtre à chaud, d'un vert sale pendant le refroidissement, et d'un très-beau vert-émeraude quand il est tout à fait froid. Il colore avec plus d'intensité le borax, mais il s'y dissout difficilement : la perle est jaune ou rouge à chaud, suivant la quantité de chrome; après complet refroidissement elle est d'un beau vert, mais qui vire un peu sur le jaune.

Le sel de phosphore s'emploie sur le fil de platine de la même manière que le borax. Voici un tableau qui résume les réactions :

TABLEAU :

## RÉACTIONS DES OXYDES MÉTALLIQUES

COULEUR de LA PERLE.	DANS LA FLAMME D'OXYDATION	
	A CHAUD.	A FROID.
Incolore.	Silice (ne se dissout pas, reste sous forme de squelette). Alumine ..... Étain ..... Baryte ..... Strontiane..... Chaux ..... Magnésie..... Zinc..... Cadmium..... Plomb..... Bismuth..... Antimoine....	Silice (ne se dissout pas, reste sous forme de squelette). Alumine (toujours transparente). Étain. Baryte..... Strontiane.. Chaux ..... Magnésie... (Seulement en faible quantité; autrement les verres sont plus ou moins jaunes.) Zinc. Cadmium. Plomb. Bismuth. Antimoine.
Jaune, rouge jaunâtre, rouge, rouge brun.	Zinc..... Cadmium . . . Plomb..... Bismuth..... Antimoine..... Argent. Fer. Nickel. Chrome.	Argent. Fer. Nickel.
Violette (améthyste).	Manganèse.	Manganèse.
Bleue.	Cobalt.	Cobalt. Cuivre (bleu tirant sur le vert).
Verte.	Cuivre.	Chrome (vert-émeraude).

AVEC LE SEL DE PHOSPHORE.

COULEUR de LA PERLE.	DANS LA FLAMME DE RÉDUCTION	
	A CHAUD.	A FROID.
Incolore.	<p>Silice (insoluble, reste sous forme de squelette). Alumine. Étain. Baryte. Strontiane. Chaux. Magnésie. Manganèse. Argent..... Zinc..... Cadmium..... Plomb..... Bismuth..... Antimoine..... Nickel.....</p> <p>Seulem. par un feu très-soutenu, autrement le verre est gris (Voy. plus bas.)</p>	<p>Silice (insoluble, reste sous forme de squelette). Alumine (touj. transparente). Étain. Baryte..... Strontiane.. } Donnent Chaux..... } au flamber des Magnésie... } perles blan- Manganèse. } ches opaques. Argent..... Zinc..... Cadmium... } Seulem. par Plomb..... } un feu très- Bismuth... } soutenu, autre- Antimoine.. } ment le verre Nickel..... } est gris.</p>
Rouge.	<p>Fer (rouge). Chrome (rougeâtre).</p>	<p>Fer (rougeâtre).</p>
Violette (améthyste).		
Bleue.	<p>Cobalt.</p>	<p>Cobalt.</p>
Verte.		<p>Chrome.</p>
Grise et opaque.	<p>Argent..... Zinc..... Cadmium..... Plomb..... Bismuth..... Antimoine..... Nickel.</p> <p>L'opacité n'apparaît nettement que pendant le refroidissement.</p>	
Rouge, ou rouge brun et opaque.	<p>Cuivre.....</p> <p>L'opacité n'apparaît nettement qu'après le refroidissement.</p>	<p>Cuivre.</p>

356. **Essai à la soude.** — Le carbonate de soude, renfermant une base puissante unie à un acide très-faible, est décomposé par tous les acides. Aussi la plupart des combinaisons salines étant mélangées avec ce réactif, donnent lieu, par voie sèche, à une double décomposition ; l'acide chasse avec effervescence le gaz carbonique et se dissout en se combinant avec la soude ; l'oxyde est éliminé, et, suivant sa nature, réduit à l'état métallique.

Ce réactif, étant d'ailleurs très-fusible, facilite par sa présence l'action réductrice de la flamme intérieure et préserve la matière de l'action oxydante de l'air.

On l'emploie :

a. *Pour déterminer la solubilité ou l'insolubilité d'une substance.* — Peu de bases se dissolvent dans la soude en fusion, mais en échange elle dissout les acides avec facilité. Avec l'acide silicique elle forme un verre qui reste transparent après le refroidissement.

b. *Pour décomposer et désagréger les combinaisons salines,* notamment les silicates et les sulfates insolubles, etc. — Les sulfates donnent lieu, dans la flamme de réduction, à du sulfure de sodium, qui, humecté d'eau, produit une tache noire sur l'argent poli.

c. *Pour opérer la réduction des oxydes métalliques, et en général, pour dégager les métaux de leurs combinaisons.* — Nous avons déjà fait connaître ce genre de réaction.

Lorsqu'il s'agit de réduire certains métaux très-oxydables, tels que l'étain et l'antimoine, il est très-avantageux de mélanger la soude avec du *cyanure de potassium*. Ce sel est, en effet, le corps réducteur le plus puissant dont dispose la voie sèche. Non-seulement il réduit les oxydes métalliques en se transformant en cyanate, mais

il enlève même le soufre aux sulfures pour se convertir en sulfocyanure. Il favorise en général toutes les réductions, et permet de les effectuer à une température peu élevée.

La soude s'emploie ordinairement sur le charbon ; quelquefois, cependant, il est préférable de la placer sur le fil ou la lame de platine. Elle doit être pure, sèche et, pour certains essais, entièrement exempte de sulfate.

357. Voici les réactions les plus importantes de la soude :

a. *La matière se combine avec la soude, entre en fusion et pénètre dans les pores du charbon.* — Cette réaction appartient aux sels de :

*Potasse,*

*Soude,*

*Baryte,*

*Strontiane.*

b. *La matière ne se dissout pas dans la soude qui fond seule, pénètre dans les pores du charbon, et laisse pour résidu la substance ajoutée.* — Ainsi se comportent :

*La chaux,*

*La magnésie,*

*L'alumine.* Cet oxyde ne fond pas avec la soude, mais se combine avec elle en se boursoufflant légèrement ; l'excès de soude fond et pénètre dans les pores du charbon.

c. *La matière se dissout dans la soude en produisant une vive effervescence, et en formant avec elle un verre incolore et limpide.* — Cette réaction caractérise particulièrement la *silice*, et permet de distinguer ce corps de l'alumine.

d. *La matière ne se réduit pas à l'état métallique et donne*

*avec la soude une masse colorée.* — Cette réaction est surtout caractéristique pour le manganèse, dont elle permet de découvrir les plus faibles traces. Le chrome se comporte d'une manière analogue, assez différente cependant pour qu'il n'y ait pas de confusion possible.

Le *manganèse* se dissout en petite quantité dans la soude et donne au feu d'oxydation une masse verte transparente (manganate de soude), devenant bleu verdâtre par le refroidissement. Un petit cristal de salpêtre introduit dans l'essai rend cette réaction encore plus nette et plus sensible.

Le *chrome* se dissout, au feu d'oxydation, dans la soude, et forme un verre jaune foncé qui, par le refroidissement, devient opaque et d'un jaune moins foncé. Au feu de réduction, le verre devient opaque, et se colore en vert par le refroidissement.

*e. La matière est insoluble dans la soude, mais, chauffée sur le charbon par un bon feu de réduction, elle fournit une poudre métallique qui est attirée par le barreau aimanté.* — Ce caractère appartient aux oxydes de

*Fer,*

*Nickel,*

*Cobalt.*

Aucun de ces métaux ne peut être fondu en culot.

Pour donner à ce caractère toute la netteté désirable, il faut observer les précautions suivantes : Après l'action prolongée d'un bon feu de réduction sur la matière bien mélangée avec la soude, on éteint le charbon avec une goutte d'eau, puis on enlève la masse avec le charbon qui y adhère, et on la broie dans le mortier d'agate, de manière à la réduire en une poudre extrêmement fine. On

lave ensuite cette poudre avec de l'eau, pour la débarrasser du charbon, et l'on décante très-doucement la liqueur, de manière que les parties les plus légères et les plus ténues de la masse porphyrisée soient seules entraînées par l'eau. Cette opération étant répétée plusieurs fois, la poudre métallique finit par rester au fond du mortier, entièrement débarrassée de matières étrangères. Ce traitement doit être appliqué toutes les fois qu'on cherche à découvrir un métal quelconque dont le culot n'est pas immédiatement perceptible à l'œil nu.

f. *La matière ne se dissout pas dans la soude et ne fournit pas de culot métallique, mais le charbon se recouvre d'un enduit d'oxyde régénéré.* — Dans ce cas sont :

Le zinc, qui donne un enduit *blanc*,

Le cadmium, dont l'enduit est *rouge brun* ou *jaune foncé*.

g. *La matière donne avec la soude un culot métallique, et la surface du charbon, autour de la pièce d'essai, est recouverte d'un enduit.*

Cette réaction appartient aux corps suivants :

*Plomb.* Il donne un enduit *jaune*, et le culot métallique, mou et malléable, se laisse aplatir sous le marteau. (Au feu d'oxydation et sur le fil de platine, l'oxyde de plomb se dissout aisément dans la soude, en donnant un verre limpide qui devient jaunâtre et opaque par le refroidissement.)

*Bismuth.* Il donne un enduit *jaune brun*, ainsi que des grains métalliques cassants sous le marteau.

*Antimoine.* Il donne un enduit *blanc* et un culot très-cassant.

h. *La matière donne avec la soude un culot métallique*

*ductile et brillant, mais sans formation d'enduit sur le charbon.*

Dans ce cas sont les oxydes ou sels de :

*Étain.* Sur le fil de platine l'oxyde d'étain se combine avec la soude avec effervescence.

*Argent,*

*Cuivre,*

*Or.*

**358. Essai au nitrate de cobalt.** — Cet essai, borné aux substances blanches ou incolores, fournit immédiatement quelques renseignements utiles, suivant la coloration qu'elles prennent au contact du sel de cobalt. On humecte légèrement la matière placée sur le charbon avec une goutte de la solution du sel, et on la calcine fortement; on obtient alors :

Un verre bleu avec le: . . . . .	{	phosphates .	} alcalins.
		borates . . . . .	
		et silicates . .	
Une masse bleue non fondue avec	{	l'alumine et plusieurs de ses combinaisons,	}
		le phosphate d'alumine,	
		et quelques silicates.	
Une masse d'un beau vert avec . . .		l'oxyde de zinc.	
Une masse bleu verdâtre avec . . . . .		l'oxyde d'étain.	
Une masse rouge de chair avec . . . . .		la magnésie.	
Une masse grise ou noire avec . . . . .		la strontiane et la chaux	

## II

## ESSAIS PAR LA VOIE HUMIDE.

## Dissolution et essais préliminaires.

359. L'analyse par la voie humide exige avant tout que la substance sur laquelle on veut opérer soit dissoute. Dans ce but on la traite par un dissolvant approprié après l'avoir réduite en poudre impalpable (voy. division mécanique, pages 51 et suiv.), ou l'avoir désagrégée s'il est nécessaire (voy. désagrégation, n. 86 et suiv. et n. 363).

360. **Action de l'eau.** — A moins de connaître déjà d'avance le genre de dissolvant qui convient à une substance, on commence toujours par essayer sur elle l'action de l'eau. Si, après l'agitation et un contact suffisamment prolongé avec ce liquide, la matière ne paraît pas se dissoudre, on expose le matras ou le tube qui la renferme à la flamme de la lampe à alcool, et l'on maintient le liquide en ébullition pendant quelque temps. Plusieurs cas peuvent se présenter :

1° La substance se dissout entièrement dans l'eau, en donnant une liqueur parfaitement limpide.

2° Elle est tout à fait insoluble ; pour s'en assurer, il suffit après une ébullition prolongée, de filtrer le liquide et d'en évaporer quelques gouttes dans une capsule ou sur une lame de platine ; cette évaporation ne laisse alors aucun résidu.

3° La substance est en partie soluble dans l'eau. Dans ce cas, malgré une ébullition prolongée, on a une partie

solide qui refuse de se dissoudre, et une liqueur laissant par l'évaporation un résidu plus ou moins considérable. La partie dissoute et la partie insoluble sont alors isolées par le filtre, et examinées séparément.

On n'éprouve aucun embarras dans les deux premiers cas, où la solubilité ou l'insolubilité de la matière est parfaitement tranchée. Mais lorsque la substance ne se dissout qu'en partie, il est nécessaire de s'assurer si cette solubilité partielle tient à un mélange de plusieurs corps, ou simplement à la faible solubilité d'une substance unique dont l'eau, entièrement saturée, refuse de dissoudre davantage.

Pour résoudre cette question, il suffit de traiter à plusieurs reprises, par l'eau distillée, le résidu séparé de la liqueur par filtration ou par décantation, et d'examiner chaque fois si quelques gouttes de la liqueur limpide laissent, par l'évaporation, un dépôt à peu près constant. S'il en est ainsi, la substance n'est évidemment pas un mélange, mais un corps peu soluble qui se dissoudrait en totalité par un traitement suffisamment prolongé. Si, au contraire, ces lavages successifs ont pour effet de diminuer chaque fois, et de faire disparaître finalement le résidu produit par l'évaporation de quelques gouttes du liquide, il est clair que la substance est un mélange formé d'une partie insoluble, et d'une partie soluble entièrement contenue dans les eaux de lavage.

Quelquefois l'eau ne paraît avoir aucune action dissolvante, et ne donne, par l'évaporation sur la lame de platine, que des taches à peine sensibles. Celles-ci peuvent tenir soit à des traces d'impuretés, soit à une solubilité extrêmement faible de la matière. Dans ce dernier cas, il

n'y a aucun inconvénient à la considérer comme insoluble, puisque, en analyse, on entend par là toute substance qui ne se dissout pas en quantité suffisante pour donner des réactions parfaitement nettes.

**361. Action de l'acide chlorhydrique.** — Toute matière insoluble dans l'eau doit être soumise à l'action de l'acide chlorhydrique étendu, ou, au besoin, à celle du même acide concentré et bouillant. A cet effet, on introduit une petite quantité de la matière finement pulvérisée dans un petit matras ou dans un tube fermé par un bout, et l'on verse sur elle de l'acide chlorhydrique. Si, après un contact de quelques instants, il ne se manifeste aucun phénomène, et que la liqueur reste incolore, on la chauffe sur la lampe à alcool, légèrement d'abord, puis jusqu'à l'ébullition. Lorsque la substance est attaquée par ce traitement, il faut porter son attention sur la nature des gaz qui peuvent se dégager. Ainsi les carbonates se dissolvent avec effervescence et émettent du *gaz carbonique* ; les chromates et la plupart des peroxydes mettent en liberté du *chlore* ; beaucoup de sulfures dégagent de l'*hydrogène sulfuré* ; les cyanures exhalent de l'*acide cyanhydrique* ; les sulfites et les hyposulfites dégagent de l'*acide sulfureux*.

Enfin il existe plusieurs silicates naturels qui sont attaqués d'une manière plus ou moins complète par l'acide chlorhydrique concentré. Les bases de ces sels se dissolvent alors, et la *silice* éliminée apparaît sous la forme d'un précipité gélatineux ou pulvérulent. Ces silicates sont souvent mélangés avec des carbonates, et quelquefois avec des sulfures : dans ce cas, la précipitation de la silice

est accompagnée d'un dégagement de gaz carbonique ou sulfhydrique.

La matière traitée par l'acide chlorhydrique peut, ou résister à l'attaque, ou s'y dissoudre en totalité, ou ne s'attaquer que partiellement et laisser alors un résidu. Dans ce dernier cas, le traitement par l'acide chlorhydrique a toujours pour effet d'opérer la séparation complète de certaines parties de la matière ; comme précédemment, on examine alors à part la portion dissoute et la portion insoluble.

Lorsque l'action de l'acide chlorhydrique paraît terminée, on étend d'eau distillée la liqueur acide, puis on la soumet à l'action des réactifs, en se conformant à la marche qui sera indiquée plus loin.

### 362. Action de l'acide nitrique et de l'eau régale. —

Les substances inattaquables par l'acide chlorhydrique sont traitées par l'acide nitrique ou par l'eau régale.

L'acide nitrique est l'oxydant le plus énergique de la voie humide ; c'est le dissolvant par excellence des métaux et des alliages, qu'il transforme en nitrates, avec dégagement de bioxyde d'azote ou de vapeurs rutilantes.

Peu de métaux résistent à l'action de cet agent ; il les dissout tous, à l'exception de l'or et du platine, qui n'en sont pas attaqués, et de l'étain et de l'antimoine, qu'il convertit en oxydes blancs insolubles.

Il peut arriver qu'en dissolvant, dans l'acide nitrique, des métaux ou des alliages, exempts d'étain et d'antimoine, on obtienne néanmoins un précipité blanc ; mais ce précipité est dû à des nitrates qui, peu solubles dans l'acide nitrique, au sein duquel ils se trouvent, se dissol-

vent aisément dans l'eau. Avant d'attribuer le précipité blanc insoluble à la présence de l'étain ou de l'antimoine, il faut donc s'assurer d'abord s'il est réellement insoluble dans l'eau.

Les métaux nobles, l'or et le platine, qui refusent de se dissoudre dans l'acide nitrique, ainsi que dans l'acide chlorhydrique, employés isolément, se dissolvent au contraire avec facilité à l'état de chlorures, dans un mélange des deux acides. C'est ce mélange qui constitue l'eau régale (146).

Sous l'influence de l'acide nitrique, beaucoup de sulfures abandonnent du soufre, qui se transforme lentement en acide sulfurique; quelques autres sont convertis en sulfates. Avec le sulfure de plomb, par exemple, on obtient alors du sulfate de plomb insoluble. Les sulfures d'étain et d'antimoine sont décomposés et transformés en oxydes blancs, insolubles dans l'acide nitrique pur.

L'attaque des sulfures exige en général l'emploi d'un acide très-concentré et même fumant. Pour tous les autres corps, et notamment pour les métaux et alliages, il suffit d'un acide pur, d'une densité de 1,2. Lorsque la dissolution est opérée, on étend la liqueur d'eau distillée avant de la traiter par les réactifs.

Bien que l'acide nitrique dissolve beaucoup plus de corps que l'acide chlorhydrique, il y aurait de l'inconvénient à l'employer de préférence à ce dernier, car il peut entraver et compliquer l'action de certains réactifs, par exemple celle de l'hydrogène sulfuré, et un excès d'acide nitrique est toujours plus difficile à enlever d'une liqueur qu'un excès d'acide chlorhydrique. En général, il ne faut avoir recours à l'acide nitrique que pour les corps qui

résistent à l'action de l'acide chlorhydrique, ou pour lesquels on aurait un intérêt particulier à éviter la présence de ce dernier acide.

**363. Examen des corps insolubles dans l'eau et les acides.** — Lorsqu'on s'est assuré qu'une substance est insoluble dans tous les dissolvants, il est nécessaire de la désagréger (n. 86 et suiv.). Dans certains cas, le mode d'attaque de la matière doit varier suivant la nature de ses parties constituantes; aussi, pour se guider à cet égard, doit-on toujours se rappeler les résultats fournis par les essais au chalumeau. Nous allons résumer ces caractères pyrognostiques, et indiquer le mode de désagrégation approprié à chaque cas particulier.

Les corps insolubles dans l'eau et dans les acides se bornent aux suivants, qui peuvent se rencontrer seuls ou mélangés les uns avec les autres :

1° *Silice et Silicates.* — Ils donnent avec le sel de phosphore une masse de silice nageant dans la perle; avec la soude, souvent avec effervescence, une perle transparente.

Les silicates naturels ou artificiels (verres, poteries scories), qui ne sont pas attaqués par les acides, se fondent avec 3 ou 4 fois leur poids d'un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude. Lorsqu'il s'agit d'y découvrir des alcalis, on effectue la désagrégation avec de l'hydrate de baryte ou avec de l'acide fluorhydrique.

2° *Sulfates de baryte, de strontiane, de chaux, et de plomb.* — Fondus sur le charbon avec la soude, ils fournissent une masse hépatique qui, étant humectée, développe une tache noire sur une lame d'argent poli. Le sulfate de

plomb donne aussi par cet essai un culot métallique entouré d'un enduit jaune.

On opère la désagrégation en faisant fondre la substance avec un mélange de carbonate de soude et de carbonate de potasse; la masse fondue est reprise par l'eau bouillante et séparée du résidu par le filtre. La liqueur filtrée contient l'acide, et le résidu, bien lavé, renferme les bases à l'état de carbonates.

Les mêmes corps peuvent aussi être attaqués par voie humide, en partie du moins, si on les soumet à une ébullition prolongée avec une dissolution concentrée de carbonate de potasse.

3° *Chlorure, bromure, et iodure d'argent.* — Ils fondent avec facilité. Chauffés sur le charbon avec de la soude, ils donnent un culot d'argent malléable et sans enduit. La soude provenant de la fusion de ces corps, étant introduite en petite quantité dans une perle de sel de phosphore saturée d'oxyde de cuivre, colore la flamme extérieure du chalumeau en bleu (chlore), bleu verdâtre (brome), ou vert (iode). (Voy. p. 281.)

La désagrégation peut être effectuée par voie humide avec du zinc et de l'acide sulfurique étendu, et par voie sèche, dans un creuset de terre, avec de la chaux ou un carbonate alcalin; on obtient dans les deux cas de l'argent métallique.

4° *Fluorure de calcium, et fluorures métalliques.* — Mêlés avec du sel de phosphore préalablement fondu, et placés dans un tube coudé ouvert par les deux bouts (*fig.* 111), ils dégagent, sous le dard du chalumeau, de l'acide fluorhydrique qui se condense sur les parois supérieures du tube et en dépolit le verre. L'essai se fait aussi

avec facilité, en traitant la substance par l'acide sulfurique concentré dans un petit creuset de platine sur lequel

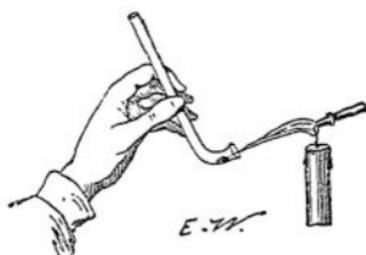


Fig. 111.

on place une lame de verre recouverte en partie de cire (voy. page 325).

On les désagrège par la fusion avec le carbonate de soude; la masse est reprise par l'eau bouillante. On peut aussi les désagrèger par

l'acide sulfurique concentré.

5° *Oxyde de chrome, et fer chromé.* — Avec le sel de phosphore et le borax, on obtient des perles vertes tant à la flamme intérieure qu'à la flamme extérieure.

La désagrégation s'effectue par la fusion avec du bisulfate de potasse, ou avec un mélange de carbonate alcalin et de nitrate de potasse.

Le fer chromé doit être soumis à deux traitements successifs : après l'avoir réduit en poudre impalpable, on commence par le fondre avec 4 fois son poids de bisulfate de potasse, en maintenant longtemps la fusion; la masse, refroidie, est ensuite fondue avec le double de son volume d'un mélange de parties égales de carbonate de soude et de nitrate de potasse. De cette manière la désagrégation devient complète.

6° *Oxyde d'antimoine, et oxyde d'étain ayant subi une forte calcination.* — Fondus avec la soude sur le charbon, ils donnent un grain métallique, ductile pour l'étain, cassant pour l'antimoine.

Par la fusion avec 3 ou 4 fois leur poids de carbonate

alcalin, ces oxydes deviennent solubles dans l'acide chlorhydrique.

Aux corps précédents, il faut encore ajouter quelques *métaphosphates* et certains *arséniates acides*, ayant subi une forte calcination; ces corps ne se rencontrent d'ailleurs que très-rarement. Enfin, le *charbon* et toutes les variétés du carbone sont également insolubles dans les différents véhicules. Le carbone disparaît lorsqu'on le chauffe fortement sur une feuille de platine en y dirigeant le dard du chalumeau; fondu avec du salpêtre, il le transforme avec déflagration en carbonate alcalin.

364. Toute substance qu'on se propose d'analyser peut être obtenue en dissolution par l'un ou l'autre des procédés décrits précédemment. Dans la plupart des cas, on apprend déjà par ces premiers essais, ainsi que par les essais au chalumeau, quelles sont les substances sur lesquelles il faut plus particulièrement porter son attention; mais ces renseignements ne sont jamais suffisants, et il faut absolument recourir à l'emploi des réactifs par voie humide pour qu'aucun élément n'échappe à l'investigation.

Les phénomènes qui se manifestent dans cette nouvelle phase de l'analyse sont assez tranchés pour permettre de déterminer successivement et avec certitude tous les corps faisant partie de la substance proposée. Toutefois, on le conçoit, le choix des réactifs n'est pas arbitraire, et il faut, au contraire, suivre une marche systématique, et observer les réactions dans un ordre déterminé. Cette marche repose sur l'emploi d'un certain nombre de *réactifs généraux*, c'est-à-dire de réactifs qui se comportent dans les mêmes circonstances, à l'égard d'un nombre li-

mité de corps, d'une manière sinon identique, du moins semblable, et permettent ainsi de diviser en *groupes analytiques* tous les corps contenus dans une dissolution. L'emploi de ces réactifs généraux n'a pas précisément pour but de distinguer ou de séparer certains corps, bien que, dans beaucoup de cas, ils puissent également servir pour cet objet ; mais on se propose, en en faisant usage, de former un premier classement qui facilite et prépare les moyens d'effectuer ultérieurement la séparation et la détermination de chaque corps.

**365. Examen de la solution.** — Pour toutes les substances directement solubles dans l'eau, il importe de déterminer si la solution qu'elles donnent est acide, neutre ou alcaline aux papiers réactifs. Une dissolution neutre ne contient, en général, que des sels alcalins ou alcalino-terreux, car les sels de la plupart des autres oxydes métalliques ont une réaction acide. La présence d'un alcali libre exclut d'une dissolution, exempte de matières organiques fixes, tous les oxydes métalliques insolubles dans les liqueurs alcalines. Les oxydes alcalino-terreux ne peuvent pas non plus exister dans une solution alcaline, lorsque cette alcalinité est due aux carbonates alcalins. Cependant les oxydes, les cyanures ou les sulfures métalliques solubles dans une dissolution de cyanure de potassium ou de sulfure alcalin font exception à cette règle. Il en est de même des oxydes de fer, de chrome et de cuivre, ainsi que de l'alumine, quand la liqueur contient des matières organiques non volatiles.

La manière dont une liqueur se comporte avec les papiers réactifs est surtout à prendre en considération, lors-

qu'il s'agit d'une solution dont on ne connaît pas l'origine ou qu'on n'a pas préparée soi-même. Dans les cas de cette nature, il faut en outre compléter ces premières indications en cherchant si la liqueur contient des principes fixes ou volatils : il suffit, pour cela, d'en soumettre une petite quantité à une évaporation ménagée ; si l'on obtient, dans ces circonstances, un résidu fixe, il faut examiner de quelle manière il se comporte au chalumeau. Par ces essais, d'ailleurs si simples, et qui pour ce motif ne doivent jamais être négligés, on acquiert toujours des notions importantes sur la nature des substances contenues dans la liqueur proposée.

Lorsqu'une dissolution est colorée, la nature de la coloration fournit souvent des indications utiles. Ainsi, par exemple, les solutions des sels de cuivre et de quelques sels de chrome sont colorées en *bleu* ou en *vert* ; celles des sels de nickel, sont colorées en *vert* ; celles des chromates, des sels de fer, d'or et de platine, sont, suivant leur concentration, colorées en *jaune* ou en *rouge jaunâtre* ; enfin, les solutions des sels de cobalt sont colorées en *rose* ou en *cramoisi*.

Après cet examen préliminaire de la liqueur, on la divise en trois parts : l'une destinée à la recherche des bases ; l'autre, à celle des acides ; la troisième, pour servir de réserve. Comme les réactions des métaux sont en général nettes et bien tranchées, et qu'on arrive promptement à les déterminer tous d'une manière certaine, il est d'usage de commencer l'analyse par la recherche des bases, et de passer ensuite à celle des acides. Toutes les bases ne pouvant pas exister simultanément avec tous les acides dans une même dissolution, la découverte de certaines

bases permet souvent à l'expérimentateur de se prononcer sur la présence ou l'absence d'un grand nombre d'acides.

Les résultats auxquels on est conduit par l'application de la marche générale que nous allons décrire doivent toujours être contrôlés ; avant d'admettre définitivement la présence d'un corps, il faut chercher à confirmer les résultats qu'on a obtenus pour chaque acide et chaque base, par les réactions indiquées dans la troisième partie de ce volume.

a. Recherche des bases ou des métaux (1).

**366. Emploi des réactifs généraux.** — Lorsque la liqueur proposée est neutre, on l'aiguise d'une petite quantité d'un acide minéral. L'acide dont on se sert pour cela est ordinairement l'acide chlorhydrique ; cependant on y substitue quelquefois l'acide nitrique. Quand on fait usage d'acide chlorhydrique, il faut se rappeler que cet acide produit un précipité de chlorures dans les dissolutions des sels d'argent, de plomb et de mercure au minimum. Il faut éviter une addition d'acide trop forte, car elle pourrait entraver les réactions ultérieures.

La solution rendue acide est ensuite traitée successivement par l'*hydrogène sulfuré*, puis, après que ce premier réactif a produit tout son effet, par le *sulphydrate d'ammoniaque*, et enfin par le *carbonate d'ammoniaque*. Ces trois réactifs permettent de classer tous les métaux

(1) Les acides de l'arsenic trouvent leur place dans cette recherche, parce que l'arsenic se comporte comme un métal avec les réactifs généraux.

en cinq groupes ; cette division est fondée sur les propriétés des sulfures métalliques.

Il existe, en effet :

*a.* Une série de sulfures qui se précipitent par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution acidifiée par l'acide chlorhydrique.

*b.* Certains sulfures de la série précédente sont susceptibles de se combiner avec les sulfures alcalins pour former des sulfosels solubles dans l'eau. Par conséquent, si l'on met le précipité produit par l'hydrogène sulfuré en digestion avec du sulfhydrate d'ammoniaque, celui-ci dissoudra les sulfures avec lesquels il peut entrer en combinaison, tandis que les autres sulfures formeront un résidu insoluble.

D'après cela, tous les métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur légèrement acide peuvent être divisés en deux groupes : *métaux dont les sulfures sont solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque*, et *métaux dont les sulfures sont insolubles dans ce réactif*.

#### MÉTAUX PRÉCIPITABLES PAR L'HYDROGÈNE SULFURÉ

DANS UNE LIQUEUR LÉGÈREMENT ACIDE :

PREMIER GROUPE.	DEUXIÈME GROUPE.
Métaux dont les sulfures sont solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque.	Métaux dont les sulfures sont insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque.
Antimoine.	Plomb.
Arsenic.	Argent.
Étain.	Mercure.
Or.	Cuivre.
Platine.	Cadmium.
	Bismuth.

*c.* Les sulfures d'une troisième série ne sont pas préci-

pités par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur acide, mais ils le sont toujours par un sulfure alcalin, aux dépens duquel l'acide libre est neutralisé. Les métaux appartenant à ce groupe sont les suivants :

MÉTAUX QUI NE SONT PAS PRÉCIPITÉS PAR L'HYDROGÈNE SULFURE

DANS UNE LIQUEUR ACIDE,

mais qui sont précipités par le sulfhydrate d'ammoniaque :

TROISIÈME GROUPE.

Nickel ... ..	}	précipités à l'état de sulfures.
Cobalt.....		
Fer.....		
Zinc.....		
Manganèse.....	}	précipités à l'état d'oxydes.
Aluminium.....		
Chrome.....		

Il importe de noter ici que l'hydrogène sulfuré peut précipiter plusieurs de ces métaux quand ils sont en présence de métaux appartenant aux deux premiers groupes. C'est ce qui arrive surtout pour le zinc si la liqueur ne contient pas une quantité considérable d'acide libre. Aussi, ne doit-on jamais négliger de rechercher ce métal dans le précipité produit, par l'hydrogène sulfuré, et particulièrement dans le sulfure de cuivre.

*d.* Enfin, les sulfures d'une quatrième catégorie sont solubles dans l'eau. Les métaux correspondant, à ces sulfures ne seront donc précipités dans aucune circonstance, ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfhydrate d'ammoniaque. Parmi ces métaux, les uns donnent des carbonates insolubles dans l'eau, les autres des carbonates solubles dans ce liquide ; de là deux groupes :

MÉTAUX QUI NE SONT PRÉCIPITÉS NI PAR L'HYDROGÈNE SULFURE,  
NI PAR LE SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE.

QUATRIÈME GROUPE.	CINQUIÈME GROUPE.
Métaux qui sont précipités par les carbonates alcalins.	Métaux qui ne sont pas précipités par les carbonates alcalins.
Baryum.	Potassium.
Strontium.	Sodium.
Calcium.	Ammonium.
Magnésium.	

Dans le cas des phosphates, des oxalates ou des fluorures, les métaux du quatrième groupe se précipitent par le sulfhydrate d'ammoniaque. En présence des sels ammoniacaux, la magnésie n'est pas précipitée par les carbonates alcalins.

On peut éviter la précipitation de l'alumine et des métaux du quatrième groupe à l'état de phosphates et d'oxalates, en éliminant d'abord les acides phosphorique et oxalique au moyen du nitrate acide de bismuth. L'application de cette méthode exige seulement que la substance soumise à l'analyse soit dissoute dans l'acide nitrique (voy. plus bas).

367. Ainsi, les vingt-cinq métaux dont nous avons à nous occuper peuvent être rangés, avec le concours de trois réactifs, en cinq groupes parfaitement tranchés. Tout le travail de l'analyse se réduit donc à découvrir et à distinguer les uns des autres les quelques métaux qui font partie d'un même groupe.

Voici un aperçu des effets produits par l'emploi successif, comme réactifs, de l'acide chlorhydrique, de l'hydrogène sulfuré, du sulfhydrate d'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque :

ACIDE CHLORHYDRIQUE.	HYDROGÈNE SULFURÉ.		
PRÉCIPITE A L'ÉTAT de CHLORURES.	PRÉCIPITE DU SOUFRE et réduit à un degré d'oxydation inférieur.	PRÉCIPITE A L'ÉTAT DE SULFURES, DANS UNE SOLUTION ACIDE.	
		SULFURES SOLUBLES dans LE SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE.	SULFURES INSOLUBLES dans LE SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE.
<p><b>Plomb</b>, blanc, cristallin, soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'ammoniaque.</p> <p><b>Argent</b>, blanc, cailleboté, soluble dans l'ammoniaque.</p> <p><b>Mercure</b> (protochlorure), blanc, pulvérulent devenant noir par l'ammoniaque.</p> <p>Dans une solution alcaline, l'acide chlorhydrique (ou l'acide nitrique) peut aussi précipiter; la <i>silice</i>, l'<i>acide borique</i>, l'<i>acide antimonique</i> et plusieurs <i>oxydes</i>, <i>cyanures</i> et <i>sulfures</i> solubles dans les alcalis.</p>	<p><b>Fer</b>. Les sels de sesquioxyde se décolorent en passant à l'état de sels de protoxyde.</p> <p><b>Chrome</b>. Les chromates, jaunes ou rouges, passent à l'état de sels de chrome vert.</p> <p>Il peut aussi se précipiter du soufre, si la liqueur renferme du <i>chlore</i>, du <i>brome</i> ou de l'<i>iode libres</i>, de l'<i>acide sulfureux</i>, de l'<i>acide nitreux</i>, des <i>acides chlorique</i>, <i>hypochloreux</i>, <i>chromique</i>, etc.</p>	<p><b>Étain</b>. Sels de protoxyde, brun; sels de bioxyde, jaune. La solution du protosulfure dans le sulfhydrate d'ammoniaque est précipitée par les acides à l'état de bisulfure jaune.</p> <p><b>Antimoine</b>, orangé.</p> <p><b>Arsenic</b>, jaune, soluble dans l'ammoniaque. La précipitation se fait surtout à chaud.</p> <p><b>Or</b>, brun noir.</p> <p><b>Platine</b>, noir.</p>	<p><b>Plomb</b>, noir.</p> <p><b>Argent</b>, noir.</p> <p><b>Mercure</b>, noir. Avec peu d'hydrogène sulfuré, les sels de bioxyde donnent d'abord un précipité blanc, qui devient ensuite brun, puis noir par un excès d'hydrogène sulfuré.</p> <p><b>Cuvrie</b>, noir.</p> <p><b>Cadmium</b>, jaune.</p> <p><b>Bismuth</b>, noir.</p>

SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE.			CARBONATE D'AMMONIAQUE.	
PRÉCIPITE			PRÉCIPITE en présence du CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE, dans une solution neutre.	NE PRÉCIPITE PAS en présence du CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE.
A L'ÉTAT DE SULFURES	A L'ÉTAT D'OXYDES.	A L'ÉTAT DE PHOSPHATES ou D'OXALATES, si la liqueur renferme ces sels.		
<p><b>Nickel</b>, noir; le précipité se dissout en petite quantité, dans le sulfhydrate d'ammoniaque (à excès d'ammoniaque); il est peu soluble dans l'acide chlorhydrique étendu et dans l'acide acétique.</p> <p><b>Cobalt</b>, noir; le précipité est peu soluble dans l'acide chlorhydrique étendu et dans l'acide acétique.</p> <p><b>Fer</b>, noir. Il n'est pas précipité s'il est à l'état de ferrocyanure.</p> <p><b>Zinc</b>, blanc; le précipité est insoluble dans l'acide acétique.</p> <p><b>Manganèse</b>, couleur de chair.</p>	<p><b>Aluminium</b>, blanc sale</p> <p><b>Chrome</b>, vert.</p> <p>Ces précipités sont solubles dans la potasse.</p>	<p><b>Magnésium</b>, blanc cristallin (seulement dans le cas des phosphates).</p> <p><b>Baryum</b>, blanc.</p> <p><b>Strontium</b>, blanc.</p> <p><b>Calcium</b>, blanc.</p> <p>Tous ces précipités sont insolubles dans la potasse, les phosphates terreux sont solubles dans l'acide acétique; l'oxalate de chaux est insoluble dans l'acide acétique.</p> <p><b>Aluminium</b>, blanc, soluble dans la potasse (seulement dans le cas des phosphates,</p>	<p><b>Baryum</b>, blanc.</p> <p><b>Strontium</b>, blanc.</p> <p><b>Calcium</b>, blanc.</p>	<p><b>Magnésium</b>. Est précipité par le phosphate de soude.</p> <p><b>Potassium</b>, <b>Sodium</b>, <b>Ammonium</b>, ne sont pas précipités par le phosphate de soude.</p>

368. Pour que les réactifs généraux ne donnent pas de fausse indication, il faut :

1° Ajouter chacun des réactifs généraux en léger excès afin que la précipitation soit complète.

Pour obtenir ce résultat, le réactif doit être ajouté à la liqueur goutte à goutte, aussi longtemps qu'une précipitation se manifeste. Comme la présence du précipité, en suspension dans la solution, peut à cet égard laisser de l'incertitude, il faut agiter la liqueur pour rassembler le précipité. On verse ensuite une petite quantité du réactif dans la liqueur limpide surnageante, et l'on recommence cette opération tant qu'un nouveau précipité se forme. Dans le cas de l'hydrogène sulfuré, il est facile de reconnaître si la précipitation est complète : il suffit de s'assurer si la liqueur, après quelques instants d'agitation, exhale encore une forte odeur d'œufs pourris.

En général, une chaleur modérée et l'agitation favorisent la formation et la précipitation des combinaisons insolubles. (Les dissolutions du platine et celles de l'acide arsénique ne sont précipitées par l'hydrogène sulfuré qu'avec une extrême lenteur ; une température de 60 à 70 degrés favorise beaucoup ces précipitations et surtout celles de l'acide arsénique.) Aussi est-il avantageux d'exécuter ces réactions dans des tubes de verre mince fermés par un bout, qu'on puisse exposer directement à la flamme de la lampe à alcool ou à la chaleur d'une étuve ; ces tubes doivent avoir un diamètre tel que leur ouverture puisse être bouchée avec le pouce. On peut aussi faire usage de petits matras ou de fioles de verre vert et à fond plat.

Pour les précipitations par l'hydrogène sulfuré, on peut directement faire passer ce gaz dans la liqueur. Mais,

comme, en analyse qualitative, on n'opère, en général, que sur de minimes quantités de matière, il est ordinairement plus commode de se servir d'une dissolution aqueuse d'hydrogène sulfuré.

2° Laver à l'eau les précipités qui correspondent à chacun des groupes afin de les débarrasser des métaux des autres groupes encore maintenus en dissolution. Ces lavages se font, suivant les circonstances, avec de l'eau froide ou chaude, sur un filtre ou par décantation. Dans ce dernier cas, on commence par décanter avec soin, du tube à réaction, tout le liquide nageant au-dessus du précipité ; puis on verse sur celui-ci de l'eau distillée et l'on agite ; lorsque le dépôt s'est bien formé, et que la liqueur est redevenue limpide, on décante de nouveau, et l'on recommence deux ou trois fois cette opération. On s'assure que le lavage est complet et que le précipité formé par les métaux d'un groupe n'est plus souillé de métaux appartenant à d'autres groupes, lorsque, par l'évaporation de quelques gouttes de la dernière eau de lavage, sur une lame de platine, on n'observe pas de traces appréciables de résidu fixe.

Lorsque les lavages concernent des métaux très-oxydables, tels que le cuivre, le fer, le manganèse, etc., il vaut mieux, pour prévenir l'oxydation, opérer avec de l'eau bouillante pure, qu'avec de l'eau froide additionnée d'un peu d'hydrogène sulfuré ou de sulfhydrate d'ammoniaque.

On conçoit la nécessité d'observer les deux règles précédentes ; car, si les précipitations et les lavages n'étaient pas effectués d'une manière complète, les métaux appartenant à des groupes différents resteraient en partie mé-

langés les uns avec les autres, et donneraient ainsi lieu, dans les recherches, à des réactions complexes, qui, mal interprétées, pourraient occasionner des erreurs.

Traitement des précipités produits par l'acide chlorhydrique.

369. Lorsque la liqueur primitive ne produit aucun précipité par l'addition de l'acide chlorhydrique, on peut être assuré de l'absence des sels d'*argent* et des sels de *mercure au minimum*, et la liqueur ne peut pas non plus contenir alors de grandes quantités de sels de *plomb*. Lorsqu'on obtient un précipité, et que celui-ci ne se redissout pas dans un excès d'acide, la substance peut contenir ces trois métaux ; on recueille alors le précipité sur un filtre, on le lave à l'eau froide, et l'on met à part la liqueur filtrée réunie aux eaux de lavage pour la soumettre au traitement par l'hydrogène sulfuré (371).

370. Les chlorures précipités par l'acide chlorhydrique présentent les caractères suivants :

Le *plomb* donne un précipité blanc, cristallin, soluble, surtout à chaud, dans une grande quantité d'eau. Une certaine quantité de ce chlorure reste dans la liqueur filtrée, et y est accusée par les réactions ultérieures.

L'*argent* donne un précipité blanc, caséeux, noircissant à la lumière, insoluble dans l'eau et les acides, mais complètement soluble dans l'ammoniaque.

Le *mercure* fournit un précipité blanc, pulvérulent. Il est noirci par l'ammoniaque, qui le décompose.

**Plomb.** — Le précipité, bien lavé à l'eau froide, est mis en digestion avec de l'eau bouillante ; s'il contient du

chlorure de plomb, celui-ci se dissoudra, et l'addition de l'acide sulfurique au liquide ainsi obtenu donnera naissance à du sulfate de plomb, presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans le tartrate d'ammoniaque.

**Mercure.** — Sur le précipité lavé à l'eau bouillante on verse de l'ammoniaque; s'il contient du protochlorure de mercure (1), celui-ci sera décomposé et noircira; cette réaction ne réussit que si le protochlorure de mercure ne se trouve pas mêlé à une grande quantité de chlorure d'argent, en présence de laquelle il se dissoudrait entièrement dans l'ammoniaque.

**Argent.** — Si le précipité contient du chlorure d'argent, celui-ci, étant très-soluble dans l'ammoniaque, se trouvera en totalité dans le liquide filtré provenant de l'expérience précédente, et sera de nouveau précipité par un excès d'acide nitrique.

371. *Contrôle au chalumeau.* — Il est toujours utile de vérifier par des essais au chalumeau les résultats fournis par la voie humide, surtout lorsque ces essais sont d'une exécution facile et présentent une grande netteté. Dans le cas qui nous occupe, ce contrôle se fera de la manière suivante :

A. On chauffe dans un tube fermé par un bout une petite quantité du précipité, après l'avoir intimement mélangé avec de la soude (*fig. 112*); le protochlorure de mercure, étant alors décomposé, met en liberté du mer-

(1) L'acide chlorhydrique ne précipite pas les sels de mercure au *maximum*, mais ceux-ci restent dans la liqueur acide et sont plus tard précipités par l'hydrogène sulfuré.

cure métallique qui vient se condenser en *a* sur les parois froides du tube, sous la forme d'un abondant sublimé gris, qu'il suffit de frotter avec une baguette de verre pour en réunir les particules excessivement ténues en globules plus visibles.



Fig. 112.

*B.* Une petite quantité du mélange du précipité avec de la soude est exposée, sur le charbon, au dard du chalumeau. S'il renferme du plomb, on obtient ainsi un culot malléable, entouré d'un enduit jaune.

*C.* On vérifie la présence de l'argent en soumettant à la coupellation le culot obtenu dans l'essai précédent. Cette coupellation s'effectue avec la cendre d'os sur le charbon (344). Après l'oxydation complète du plomb, il reste alors un petit grain métallique, blanc, brillant et malléable.

372. Lorsque la liqueur primitive est *alcaline* aux papiers réactifs, la sursaturation par l'acide chlorhydrique ou nitrique peut déterminer la précipitation de plusieurs corps, d'abord maintenus en dissolution par l'ammoniaque, par un alcali fixe, par un sulfure ou un cyanure alcalin. Ce précipité peut être composé de *silice* gélatineuse, d'*acide borique* en paillettes, d'*alumine* ou d'*oxyde de zinc* en flocons volumineux. L'alumine et l'oxyde de zinc se redissolvent dans un excès suffisant d'acide; l'acide borique se dissout dans une grande quantité d'eau. Pour mettre en évidence la silice, il faut la rendre insoluble par l'évaporation à siccité et la calcination du résidu; en reprenant ce résidu par l'acide chlorhydrique bouillant, et étendant d'eau, on a une liqueur qu'on soumet ensuite à l'analyse.

L'acide chlorhydrique peut également précipiter, d'une dissolution alcaline, du *sulfate de plomb*, et d'une dissolution ammoniacale du *chlorure d'argent*.

Une liqueur qui doit son alcalinité aux sulfures alcalins peut, par l'addition d'un acide, précipiter à l'état de sulfures tous les *métaux du premier groupe* (étain, antimoine, arsenic, or, platine). Cette précipitation est alors accompagnée d'un dégagement d'hydrogène sulfuré, reconnaissable à l'odeur d'œufs pourris et à la coloration brune ou noire qu'il communique à une bande de papier imprégnée d'acétate de plomb.

Enfin, dans une liqueur rendue alcaline par les cyanures alcalins, l'acide chlorhydrique peut précipiter des *cyanures de nickel, d'argent*, etc. Dans ce cas, il se dégage de l'acide cyanhydrique, dont l'odeur caractéristique peut cependant être masquée par celle de l'hydrogène sulfuré, si la liqueur contient en même temps des sulfures. Pour pouvoir déterminer avec certitude la présence ou l'absence des cyanures, il faut alors, dans un essai spécial, détruire d'abord le sulfure au moyen du chromate de potasse, et ensuite seulement ajouter l'acide chlorhydrique.

D'après cela, lorsqu'une liqueur alcaline, par l'addition d'un acide minéral, donne un précipité sur la nature duquel on ne peut pas se prononcer immédiatement, il faut, pour pouvoir lui appliquer la méthode générale, la concentrer par l'évaporation, la faire bouillir avec un excès d'acide chlorhydrique afin de détruire les sulfures et les cyanures doubles, étendre d'eau et soumettre à l'analyse la liqueur filtrée. Si, dans ce traitement, on obtient un résidu insoluble, celui-ci est essayé au chalumeau, désa-

grégé par la fusion avec du carbonate de soude, et analysé séparément.

Traitement de la liqueur par l'hydrogène sulfuré.

373. Après avoir acidifié la liqueur primitive, on la sature par l'hydrogène sulfuré, soit en y ajoutant ce réactif en solution aqueuse, soit en y faisant passer le gaz jusqu'à refus; tous les métaux des deux premiers groupes sont alors précipités d'une manière complète à l'état de sulfures. Si l'hydrogène sulfuré ne donne pas de précipité, on en conclut l'absence de tous ces métaux, et l'on peut alors passer outre pour ne chercher dans la liqueur que les métaux des trois derniers groupes.

Toutefois, il est à noter que l'hydrogène sulfuré exerce également une action sur les solutions de certains métaux n'appartenant pas aux deux premiers groupes, métaux dont il ramène les oxydes à un degré inférieur d'oxydation aux dépens de son hydrogène, le soufre devenant libre. Ainsi, même en l'absence des métaux dont les sulfures sont insolubles dans les acides étendus, l'hydrogène sulfuré déterminera un précipité si la liqueur contient des *sels de fer au maximum* ou des *chromates*; mais ce précipité de soufre, qui communique à la liqueur un aspect laiteux, diffère beaucoup par l'aspect des précipités de sulfures, et ne saurait être confondu avec eux. Il faut se rappeler que par l'addition de l'hydrogène sulfuré, beaucoup de corps non métalliques peuvent également donner un précipité de soufre; tels sont : le *chlore*, le *brome* et l'*iode libres*; l'*acide sulfureux*, l'*acide nitreux*, l'*acide chlorique*, l'*acide hypochloreux*, l'*acide bromique*, etc.

Il importe que la solution ne contienne ni trop, ni trop peu d'acide libre, pour que l'hydrogène sulfuré précipite complètement les métaux des deux premiers groupes, et les sépare nettement de tous les autres métaux. Ainsi, dans une liqueur très-acide, le plomb, le bismuth, et surtout le cadmium, ne sont pas précipités par l'hydrogène sulfuré, ou ne le sont que d'une manière incomplète. Si au contraire la solution contient trop peu d'acide libre, plusieurs métaux du troisième groupe, et particulièrement le zinc, se précipitent en même temps que les métaux du premier et du deuxième groupe. Il vaut mieux, cependant, se placer dans cette dernière condition, et rechercher ensuite le zinc dans le précipité produit par l'hydrogène sulfuré (voy. plus bas).

Le tableau suivant résume tous les phénomènes qui se rapportent à l'action de l'hydrogène sulfuré sur les métaux en dissolution dans une liqueur acide. A côté de chaque métal on trouve indiquée la couleur propre à son sulfure. A la vérité, cette couleur, souvent bien caractéristique pour un métal en particulier, perd de son importance lorsque plusieurs métaux d'un même groupe se trouvent ensemble. Cependant il est toujours bon de l'avoir présente à l'esprit, car, dans bien des cas, elle peut fournir des indications utiles. D'ailleurs, si l'on peut supposer avec raison l'existence d'un sulfure à couleur claire dans un mélange de couleur foncée, il n'y a jamais lieu de chercher dans un précipité blanc ou de couleur claire la présence d'un métal dont le sulfure serait noir ou d'une autre couleur aussi tranchée.

ACTION DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ SUR LA LIQUEUR PRIMITIVE ACIDIFIÉE.		
PRÉCIPITÉ DE SULFURES		PRÉCIPITÉ DE SOUFRE ET RÉDUCTION à un degré inférieur d'oxydation.
SOLUBLES dans le sulfhydrate d'ammoniaque.	INSOLUBLES dans le sulfhydrate d'ammoniaque.	
<p>PREMIER GROUPE.</p> <p>ÉTAIN { au max. <i>jaune</i>.           { au min. <i>brun</i>. La solution du proto-sulfure d'étain dans le sulfhydrate d'ammoniaque est précipitée par les acides à l'état de bisulfure d'étain <i>jaune</i>.</p> <p>ANTIMOINE; <i>orangé</i>. ARSENIC; <i>jaune</i>, soluble dans l'ammoniaque. La précipitation se fait surtout à chaud. OR; <i>brun noir</i>. PLATINE; <i>noir</i>.</p>	<p>DEUXIÈME GROUPE.</p> <p>PLOMB; <i>noir</i>, ARGENT; <i>noir</i>. MERCURE; <i>noir</i>. Avec peu d'hydrogène sulfuré, les sels de mercure au maximum donnent d'abord un précipité blanc, qui devient ensuite brun, puis noir par un excès d'hydrogène sulfuré. CUIVRE; <i>noir</i>. CADMIUM; <i>jaune</i>. BISMUTH; <i>noir</i>.</p>	<p>FER. Les sels de fer au maximum sont réduits au minimum et la dissolution se décolore.</p> <p>CHROME. Les chromates, jaunes ou rouges, passent à l'état de sels de chrome verts.</p>

#### Traitement du précipité produit par l'hydrogène sulfuré.

374. Lorsque l'action de l'hydrogène sulfuré est terminée, on attend que le précipité se soit déposé; on décante ensuite la liqueur limpide surnageante, et on lave avec soin le précipité, en se conformant à cet égard aux règles prescrites plus haut (368). On réunit les eaux de lavage au liquide décanté pour traiter le tout ultérieurement par le sulfhydrate d'ammoniaque (391).

On examine ensuite la solubilité du précipité dans le sulfhydrate d'ammoniaque, en en mettant une très-petite

quantité en digestion avec un excès de ce réactif. Si la dissolution ne semble pas s'effectuer, il y a lieu de chercher si le précipité est en effet tout à fait insoluble, ou s'il est dissous seulement en partie dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Pour s'en assurer, on sépare la liqueur par le filtre après l'avoir étendue d'eau, et l'on y ajoute un excès d'acide chlorhydrique. Si cet acide ne produit qu'un trouble laiteux, dû à du soufre (1) mis en liberté, c'est une preuve que le précipité de sulfures, produit par l'hydrogène sulfuré, n'a rien abandonné au sulfhydrate d'ammoniaque. Dans ce cas, une petite quantité de la liqueur, évaporée à sec dans une capsule de platine, ne laissera aucun résidu fixe après la calcination au rouge. Au contraire, si le sulfhydrate d'ammoniaque tient en dissolution des sulfures, l'acide chlorhydrique les séparera sous la forme d'un précipité *floconneux* et *coloré* qui ne peut jamais être confondu avec le trouble laiteux occasionné par le soufre.

Lorsque le précipité de sulfures se dissout entièrement dans le sulfhydrate d'ammoniaque, il ne peut contenir que les métaux du premier groupe (*étain, antimoine, arsenic, or, platine*) ; lorsque, au contraire, il est tout à fait insoluble dans ce réactif, aucun de ces métaux ne peut en faire partie, et il ne peut être formé que des métaux du second groupe (*plomb, argent, mercure, cuivre, cadmium, bismuth*). Dans les deux cas, il est inutile de traiter tout le précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque, mais on le soumet immédiatement aux essais ultérieurs

(1) Ce soufre provient du sulfhydrate d'ammoniaque qui en renferme toujours en dissolution une certaine quantité, lorsqu'il est préparé depuis quelque temps.

pour y chercher les métaux du premier groupe (375), ou ceux du deuxième groupe (385).

Enfin, quand le précipité se dissout en partie seulement dans le sulfhydrate d'ammoniaque, il contient à la fois des métaux des deux groupes. Il faut alors en opérer la séparation : à cet effet, on verse un excès de sulfhydrate d'ammoniaque sur le précipité parfaitement lavé, et l'on chauffe le mélange modérément, sans faire bouillir. Lorsqu'on a quelque motif de supposer dans le précipité la présence du sulfure de cuivre qui se dissout en petite quantité dans le sulfhydrate d'ammoniaque, il faut remplacer ce réactif par du sulfure de sodium ou de potassium (1).

Après une digestion, suffisamment prolongée du précipité avec le sulfure alcalin, on ajoute de l'eau, et l'on sépare le liquide par filtration, ou par décantation. Le résidu, lavé avec soin, ne renferme plus que des sulfures appartenant au deuxième groupe, et doit alors être traité comme nous l'indiquerons plus bas (385). Le liquide filtré, réuni aux eaux de lavage, contient, à l'état de sulfures, les métaux du premier groupe dont nous allons faire connaître le traitement.

(1) Il est à remarquer que plusieurs sulfures solubles dans les sulfures alcalins ne se dissolvent dans le sulfhydrate d'ammoniaque qu'autant que ce réactif est chargé de soufre. Ce cas se présente surtout pour le protosulfure d'étain, qui se dissout très-difficilement dans le sulfhydrate d'ammoniaque pur. Mais si ce réactif est jaune et contient, par conséquent, un excès de soufre, le protosulfure d'étain est transformé en bisulfure, dont la dissolution s'opère aisément. Cette dissolution étant saturée par un acide, on obtient un précipité de bisulfure d'étain, mêlé à du soufre.

## PREMIER GROUPE.

Métaux dont les solutions acides précipitent par l'hydrogène sulfuré, et dont les sulfures sont solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

375. On ajoute de l'acide chlorhydrique étendu à la solution des sulfures dans le sulfhydrate d'ammoniaque, de manière à rendre la liqueur légèrement acide. Par là, les sulfures dissous à la faveur du sulfure alcalin, se précipitent et apparaissent avec leur couleur propre. Cependant cette couleur est toujours plus claire par suite du mélange du précipité avec une quantité plus ou moins considérable de soufre libre.

Avant d'appliquer à ce précipité les méthodes de séparation pour y découvrir successivement chacun des métaux du groupe, il faut, en se guidant par la couleur qu'il présente, le soumettre aux divers essais indiqués dans le tableau suivant; on arrive ainsi plus promptement au résultat, en évitant souvent des recherches inutiles.

CARACTÈRES DES SULFURES SOLUBLES DANS LE SULFHYDRATE  
D'AMMONIAQUE.

<i>a.</i> Précipité <i>jaune</i> , soluble en totalité dans l'ammoniaque. Chauffé sur une plaque de porcelaine, il se volatilise en totalité. Ce précipité ne contient que de l'arsenic.....	}	ARSENIC
<i>b.</i> Précipité <i>jaune</i> ou <i>orangé</i> , fixe ou volatil seulement en partie. Mélangé avec du carbonate de soude et du cyanure de potassium, et chauffé au chalumeau sur le charbon, il fournit un grain métallique <i>cassant</i> .....		
Le métal est <i>malléable</i> ; dissous dans l'acide chlorhydrique et additionné d'eau, il donne une solution qui précipite en blanc par le bichlorure de mercure. }		ÉTAIN.

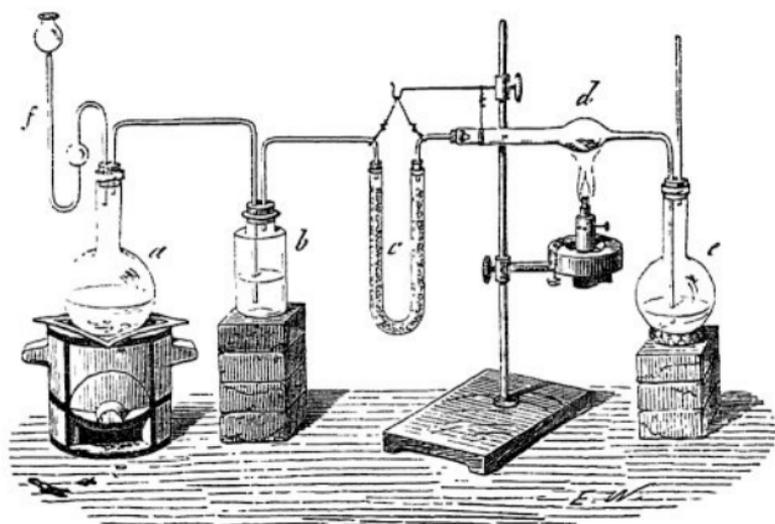
Si, dans l'essai au chalumeau, il se développe en même temps une odeur alliagée, il y a aussi de l'*arsenic*.

c. Précipité *brun* ou *noir*, insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant. . . . . } PLATINE OU OR.

376. Les caractères, résumés dans le tableau précédent, fournissent des notions très-précises sur la nature du précipité que produit l'acide chlorhydrique avec la solution des sulfures dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Ils montrent, en effet, que ce précipité ne peut contenir à la fois tous les métaux du premier groupe, qu'autant qu'il laisse un résidu fixe par la calcination, et que sa couleur n'est pas jaune ou jaune orangé, mais d'un brun plus ou moins foncé. Dans ce dernier cas, on se borne, en général, à ne chercher, dans le précipité, que l'étain, l'antimoine et l'arsenic, et l'on a recours à la liqueur primitive de réserve pour y découvrir le platine ou l'or, à l'aide des réactions spéciales de ces métaux; par là, l'analyse se trouve beaucoup simplifiée. Toutefois, afin de ne rien omettre dans notre méthode générale, nous allons indiquer la marche à suivre pour déterminer successivement tous les métaux du premier groupe, en opérant directement sur le mélange de leurs sulfures.

377. Les chlorures d'étain, d'antimoine et d'arsenic étant susceptibles d'être volatilisés par l'action de la chaleur, tandis que, dans ces circonstances, les chlorures d'or et de platine se décomposent, en laissant le métal pour résidu, la transformation des sulfures de ces métaux en chlorures fournit un excellent moyen de séparation. Il importe, pour le succès de cette opération, que le mélange des sulfures soit desséché avec le plus grand soin et de la manière la plus complète, avant d'être soumis à

l'action du chlore. On introduit une certaine quantité du précipité bien sec, dans la boule *d* d'un tube recourbé à angle droit (*fig.* 113) ; on met l'une des extrémités de ce



*Fig.* 113.

tube en communication avec un appareil dégageant du chlore, lavé et desséché, et l'on fait plonger l'autre extrémité dans une fiole *e* contenant de l'eau. La figure ci-jointe montre la disposition de l'appareil : *a*, ballon où se dégage le chlore ; *b*, flacon laveur ; *c*, tube en U rempli de fragments de chlorure de calcium pour dessécher le gaz ; *f*, tube de sûreté.

Lorsque l'appareil a fonctionné pendant quelque temps, et qu'il est entièrement rempli de chlore, on chauffe la boule contenant la substance, légèrement d'abord, puis en élevant graduellement la température jusqu'au rouge sombre, pour chasser les dernières traces de matières volatiles. L'attaque commence immédiatement

et à froid ; les chlorures d'étain, d'antimoine et d'arsenic se volatilisent, passent à la distillation et sont reçus dans l'eau, qui les décompose et les dissout aussitôt.

Si, après une action suffisamment prolongée, le chlore laisse un résidu dans la boule fortement chauffée, ce résidu attestera la présence de l'or ou du platine.

Chacun des produits de cette séparation est à soumettre à un examen spécial.

378. **Platine, or.** — La détermination de ces métaux est fondée sur la propriété dont jouit le bichlorure de platine de former avec le chlorhydrate d'ammoniaque une combinaison double, peu soluble dans l'eau, ainsi que sur la propriété que possèdent les dissolutions d'or d'être réduites à l'état métallique par le sulfate de protoxyde de fer. Pour mettre ces caractères en évidence, on retire, après le refroidissement, le résidu contenu dans le tube à boule, et on l'attaque par l'eau régale. L'attaque terminée, on évapore pour chasser l'excès d'acide, puis on reprend par une petite quantité d'eau pour dissoudre les chlorures ainsi formés.

On verse alors du chlorhydrate d'ammoniaque dans cette dissolution ; s'il se forme un précipité jaune, cristallin, celui-ci indique la présence du *platine*.

On filtre ensuite pour séparer le précipité de la liqueur, et l'on ajoute à celle-ci du sulfate de protoxyde de fer ; s'il se forme un précipité noir ou brun, on en conclut la présence de l'*or*.

379. **Étain, antimoine, arsenic.**

*Première méthode.* — Ces trois métaux, qui peuvent se

trouver dans la liqueur aqueuse où sont condensés les chlorures volatils, sont précipités de leur dissolution par une lame de zinc. Lorsqu'on renonce à la recherche de l'or et du platine, on peut immédiatement appliquer ce procédé au mélange des sulfures, sans avoir recours à l'action du chlore. Il faut, à cet effet, faire bouillir ces sulfures avec de l'acide chlorhydrique, et y ajouter, à plusieurs reprises, de très-petites quantités de chlorate de potasse. La dissolution étant opérée, on filtre, et l'on met le liquide en contact avec une lame de zinc. De cette manière, l'étain, l'antimoine et l'arsenic sont rapidement réduits à l'état métallique, et se précipitent ensemble sous la forme d'une poudre noire. La séparation de ces trois métaux est basée sur l'action de l'acide chlorhydrique qui n'attaque que l'étain et le dissout à l'état de protochlorure, ainsi que sur l'action de l'acide nitrique qui donne avec l'antimoine un oxyde insoluble, et avec l'arsenic de l'acide arsénique soluble.

**Étain.** — La poudre noire, précipitée par la lame de zinc, est traitée d'abord par l'acide chlorhydrique bouillant, et la dissolution, séparée du résidu insoluble, est divisée en deux portions. Dans la première, on verse une solution d'hydrogène sulfuré qui doit y déterminer un précipité *brun* (protosulfure), et dans la seconde, du bichlorure de mercure qui doit occasionner un précipité *blanc* de calomel. Si ces deux réactions se manifestent, on peut être certain de la présence de l'étain.

**Arsenic.** — Le résidu, insoluble dans l'acide chlorhydrique, est lavé par décantation et soumis de nouveau,

et à plusieurs reprises, à l'action de l'acide chlorhydrique bouillant, jusqu'à ce qu'il soit entièrement dépouillé de toutes traces d'étain, ce que l'on reconnaît en versant dans la dernière eau de lavage de l'hydrogène sulfuré qui ne doit alors plus produire de précipité brun : on traite alors le résidu par l'acide nitrique bouillant. L'action étant terminée, on chasse l'excès d'acide par l'évaporation, et l'on reprend le résidu par une petite quantité d'eau. S'il reste une matière blanche insoluble, on la sépare du liquide à l'aide du filtre. On ajoute à ce liquide quelques gouttes d'une dissolution de nitrate d'argent ammoniacal : si ce réactif détermine alors la formation d'un précipité *rouge brique* (arséniate d'argent), on en conclut la présence de l'arsenic.

**Antimoine.** — La matière blanche insoluble dans l'eau, après avoir été lavée avec beaucoup de soin, doit, sous l'influence de la chaleur, se dissoudre en totalité dans l'acide tartrique additionné d'acide chlorhydrique; l'hydrogène sulfuré produira dans cette dissolution un précipité orangé qui est caractéristique pour l'antimoine.

380. *Seconde méthode.* — L'étain, l'antimoine et l'arsenic au maximum d'oxydation forment avec la soude des sels qui diffèrent par leur solubilité : l'arséniate de soude est soluble dans l'eau; l'antimoniate de soude est insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines; le stannate de soude, insoluble dans l'eau, se dissout très-bien dans une lessive de potasse et de soude caustique. Ces différences permettent d'effectuer rapidement la séparation des trois métaux.

Avant de transformer ceux-ci en sels de soude, il faut

parfaitement dessécher au bain-marie le mélange de leurs sulfures. Le précipité étant bien sec, on en prend une certaine quantité qu'on mélange intimement, dans un mortier, avec une partie de carbonate de soude effleuri et une partie de nitrate de soude; ce mélange est alors projeté par petites portions dans un creuset de porcelaine chauffé au rouge et contenant déjà 2 parties de nitrate de soude en fusion. La décomposition des sulfures est complète et leur oxydation s'effectue avec vivacité; on obtient ainsi un mélange de sulfate, de stannate, d'antimoniade et d'arséniade de soude. Après que toute réaction a cessé, on chauffe encore pendant quelques instants, puis on retire la masse du creuset, en la coulant sur une plaque de porcelaine si elle est fluide, ou en l'enlevant avec une spatule si elle est à l'état pâteux. Après le refroidissement, on pulvérise la masse, qui doit être parfaitement blanche, puis on la met en digestion avec de l'eau froide, et l'on favorise par l'agitation la dissolution des parties solides. Enfin, on laisse déposer le résidu insoluble et on le sépare de la liqueur à l'aide du filtre.

**Arsenic.** — Si la substance proposée contient de l'arsenic, ce métal se trouvera dans la liqueur filtrée à l'état d'arséniade de soude. Pour le mettre en évidence, il faut d'abord sursaturer légèrement la liqueur par de l'acide nitrique, et y ajouter du nitrate d'argent. Il peut ainsi se former un précipité blanc de chlorure d'argent, provenant de l'impureté des réactifs : dans ce cas, on agite fortement la liqueur pour rassembler le précipité, et l'on filtre; la liqueur filtrée ne doit alors plus se troubler par une nouvelle addition de nitrate d'argent. On y verse ensuite

de l'ammoniaque étendue de 20 fois son volume d'eau, de manière cependant que les deux liquides ne se mélangent pas immédiatement ; il suffit, pour cela, d'incliner le tube à réaction et de faire doucement couler l'ammoniaque le long des parois de verre. Après quelques instants, l'arséniate d'argent se sépare près de la ligne de séparation des deux liquides, sous la forme d'un nuage de couleur *rouge brique* (voy. *Contrôle au chalumeau*, 383).

**Étain et antimoine.** — Le résidu blanc, provenant du traitement de la masse fondue par l'eau froide, est entièrement formé de stannate et d'antimoniade de soude, ou de l'un de ces deux sels. Avant de soumettre ce résidu à un traitement ultérieur, il doit être débarrassé de la manière la plus complète de toutes les parties solubles, par des lavages réitérés avec un mélange de volumes égaux d'eau et d'alcool. On le fait ensuite bouillir avec une lessive de potasse ou de soude caustique, puis on ajoute au mélange un volume égal d'alcool, et l'on abandonne le tout au repos. De cette manière, tout l'antimoniade de soude reste à l'état insoluble, tandis que le stannate qui peut l'accompagner se dissout dans la liqueur alcaline ; on sépare celle-ci par le filtre, et on lave le résidu à l'eau alcoolisée, en évitant toutefois de mêler les eaux de lavage avec la liqueur filtrée.

Il ne reste plus alors qu'à caractériser l'étain et l'antimoine par les réactions suivantes : on sursature légèrement la liqueur filtrée par de l'acide chlorhydrique, on y ajoute de l'hydrogène sulfuré et l'on chauffe ; si elle renferme de l'*étain*, il se produit alors un précipité *jaune* de bisulfure.

Après avoir bien lavé le résidu d'antimoniote de soude, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, additionné d'acide tartrique, et l'on traite la solution par l'hydrogène sulfuré, en chauffant légèrement; la présence de l'*antimoine* se manifeste alors par la formation d'un précipité *orangé* de sulfure.

381. *Troisième méthode.* — Cette méthode est fondée sur la manière différente dont se comportent les chlorures et les sulfures des trois métaux avec le sesquicarbonate d'ammoniaque. Elle peut être employée lorsqu'il s'agit de découvrir des traces de l'un d'eux dans un mélange contenant les deux autres en grande quantité.

Le carbonate d'ammoniaque ne précipite pas le chlorure d'arsenic. Ajouté à une solution de bichlorure d'étain, il la précipite entièrement, et le précipité ne se dissout pas par l'ébullition dans un excès de réactif. Si l'on verse le carbonate d'ammoniaque dans une solution de protochlorure d'antimoine, on obtient un précipité qui se dissout ordinairement à chaud dans un excès de réactif; dans certaines circonstances, cependant, il peut ne s'y dissoudre qu'en partie.

Le carbonate d'ammoniaque dissout assez facilement le sulfure d'arsenic, à une douce chaleur. Il ne dissout pas le bisulfure d'étain, même à l'ébullition; mais s'il y a de l'arsenic en présence, le bisulfure d'étain peut, suivant les proportions du mélange, se dissoudre en partie ou même en totalité dans le carbonate d'ammoniaque. Quant au sulfure d'antimoine, il ne s'en dissout que des traces très-faibles par la digestion avec ce réactif.

Pour appliquer ces réactions à la séparation des trois métaux, on opère de la manière suivante : on fait digérer

le précipité de sulfures à 80 degrés, pendant une demi-heure, avec une solution saturée de sesquicarbonate d'ammoniaque. On obtient alors un résidu insoluble, pouvant contenir du sulfure d'antimoine, du sulfure d'étain et du soufre libre, ainsi qu'une solution renfermant tout l'arsenic (avec de légères traces d'antimoine), et une partie ou même la totalité de l'étain. On examine séparément le résidu *a*, et la solution *b*.

Le résidu *a* est lavé avec une solution de carbonate d'ammoniaque, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par l'acide chlorhydrique. On le fait dissoudre ensuite, à une douce chaleur, dans la plus petite quantité possible d'un mélange de 8 volumes d'acide chlorhydrique concentré, et de 1 volume d'acide nitrique concentré; on mélange la solution, dans une capsule, avec un grand excès de carbonate d'ammoniaque, et l'on fait bouillir pendant quelques minutes. S'il reste alors un précipité, celui-ci peut contenir de l'étain; la partie restée dissoute renfermera l'antimoine. Pour découvrir l'étain dans le précipité, on le dessèche, on l'incinère avec le filtre, et l'on fait fondre les cendres avec du cyanure de potassium; la masse fondue étant reprise par l'eau, laisse un culot d'étain métallique; celui-ci, dissous à chaud dans l'acide chlorhydrique, doit donner une liqueur précipitant en blanc par le bichlorure de mercure. Quant à l'antimoine, on le découvre dans la partie restée dissoute dans le carbonate d'ammoniaque, en sursaturant la liqueur par l'acide chlorhydrique, et en ajoutant de l'hydrogène sulfuré; on doit alors obtenir un précipité orangé.

La solution *b*, contenant tout l'arsenic et une partie de l'étain, doit être sursaturée par l'acide chlorhydrique et

précipitée par l'hydrogène sulfuré; on trouve, l'*arsenic* et l'*étain* en calcinant le précipité de sulfures avec un mélange de carbonate et de nitrate de soude, d'après la marche indiquée plus haut (377).

382. *Quatrième méthode.* — On fait dissoudre le précipité de sulfures dans de l'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'acide nitrique, et l'on introduit la solution dans l'appareil de Marsh avec du zinc et de l'acide sulfurique dilué (voy. *Cinquième partie*). On fait d'abord passer le gaz dans une solution étendue d'acétate de plomb (afin d'absorber l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré), puis dans une solution de nitrate d'argent. Celle-ci précipite tout l'*antimoine* à l'état d'antimoniure d'argent, tandis que l'*arsenic* reste dans la liqueur, à l'état d'acide arsénieux, et peut s'y découvrir à l'aide des réactifs usuels, l'excès d'argent en ayant été d'abord précipité par l'acide chlorhydrique. L'*étain* reste avec le zinc dans le résidu.

382 a. *Cinquième méthode.* — On peut aussi séparer l'arsenic d'avec l'antimoine et l'étain en faisant digérer à chaud le mélange des trois sulfures avec du bisulfite de potasse. Par là, l'arsenic seul se dissout à l'état d'arsénite de potasse; la liqueur, contenant du soufre en suspension, s'éclaircit par une ébullition prolongée, et renferme alors de l'hyposulfite de potasse :



Il faut faire bouillir jusqu'à ce que tout l'acide sulfureux soit expulsé, puis séparer par le filtre les sulfures d'antimoine et d'étain d'avec la solution d'arsénite. Pour mettre l'arsenic en évidence, il suffira de traiter la liqueur

filtrée par l'hydrogène sulfuré qui précipitera l'arsenic sous forme de sulfure. Les sulfures d'étain et d'antimoine sont entièrement exempts d'arsenic ; on les séparera par l'une des méthodes précédemment décrites.

383. *Contrôle au chalumeau.* — Les caractères pyrognostiques de plusieurs métaux du premier groupe sont si nets et si faciles à saisir, qu'il faut toujours chercher à les mettre en évidence, avant de se prononcer sur les résultats fournis par la voie humide.

*a. Arsenic.* — Les réactions des matières arsenicales au chalumeau sont, en général, si sensibles qu'elles indiquent souvent des traces d'arsenic. La volatilité de ce corps, qui permet de le sublimer dans un tube et de le faire passer d'un point à un autre, sa transformation en acide arsénieux également sublimable, l'odeur alliagée qu'il développe pendant cette oxydation, toutes ces propriétés sont si tranchées que, dans la plupart des cas, la présence de l'arsenic est accusée par les premiers essais préliminaires. Lorsque, par une raison ou par une autre, ces essais n'ont pas été exécutés, ou n'ont pas fourni de résultat certain, il devient indispensable de contrôler par le chalumeau les résultats de la voie humide ; car on ne peut affirmer avec certitude la présence de l'arsenic dans une combinaison, qu'autant qu'il a été retiré en nature, et qu'on a constaté sur le métal libre les propriétés qui le caractérisent.

*Examen du sulfure d'arsenic.* — Quand, dans le cours de l'analyse, on a obtenu un précipité qu'on suppose être formé en totalité ou en partie de sulfure d'arsenic, il faut le soumettre aux essais suivants : Une partie du précipité, étant complètement desséchée, est mêlée avec 5 ou 6 fois son poids d'un mélange bien sec, composé de

parties égales de carbonate de soude et de cyanure de potassium (1). On met le tout dans un petit tube, renflé en boule par un bout (*fig. 114*), et on le chauffe fortement sur la lampe à alcool. Si le mélange contient du sulfure d'arsenic, il se formera alors en *a* une glace métallique d'arsenic. Ce résultat étant obtenu, on coupe le petit matras à la naissance du col, et on chauffe la glace métallique avec précaution et en inclinant le tube. Par ce grillage, l'anneau doit disparaître en répandant une odeur alliagée, et se transformer en acide arsénieux qui viendra se déposer sur les parties froides du tube sous la forme d'un sublimé blanc et cristallin.



Fig. 114.

*Examen des dissolutions d'arséniates.* — On a vu précédemment (377) que, pour reconnaître l'arsenic, on peut le transformer en arséniate de soude et déterminer l'identité de ce sel au moyen du nitrate d'argent, qui le précipite en rouge-brique. Pour acquérir à cet égard une entière certitude, il faut précipiter par l'acétate de plomb une petite quantité de la dissolution d'arséniate, dessécher le précipité entre des doubles de papier buvard, et l'exposer ensuite sur le charbon au dard du chalumeau. On obtient ainsi un globule de plomb arsenical qui, pendant longtemps, et chaque fois qu'on le chauffe à la flamme intérieure, répand l'odeur alliagée si caractéristique pour l'arsenic.

(1) Tout précipité qu'il s'agit de fondre sur le charbon avec du cyanure de potassium doit être parfaitement lavé et desséché. Il importe surtout qu'il ne contienne pas les plus légères traces d'acide nitrique; sans cette précaution on s'exposerait à de violentes détonations.

*b. Antimoine.* — Il se reconnaît toujours par voie humide au précipité qu'il produit avec l'hydrogène sulfuré. Ce précipité de sulfure présente au chalumeau les caractères suivants : Chauffé dans un tube ouvert par les deux bouts, il dégage de l'acide sulfureux par ce grillage, en même temps que les parois du tube se recouvrent d'un dépôt blanc et pulvérulent. Pendant cette oxydation il ne se développe pas d'odeur alliagée. Si l'on mêle le sulfure d'antimoine avec de la soude et du cyanure de potassium, et qu'on soumette ce mélange sur le charbon à l'action de la flamme réductrice, on obtient dès globules cassants d'antimoine métallique ; le métal réduit dégage en même temps des vapeurs qui se réoxydent immédiatement à l'air, et se déposent en partie sur le charbon sous la forme d'une auréole blanche, en partie autour du globule métallique à l'état d'aiguilles cristallines et déliées.

*c. Étain.* — Grillé dans un tube ouvert par les deux bouts, le précipité formé par l'hydrogène sulfuré dans les dissolutions d'étain, dégage de l'acide sulfureux et produit de l'oxyde d'étain qui, au lieu d'être entraîné sur les parois du tube, comme dans le cas du sulfure d'antimoine ou d'arsenic, reste déposé en totalité autour de l'essai. Mélangé avec du carbonate de soude et du cyanure de potassium, le sulfure d'étain donne, sur le charbon et dans la flamme intérieure, un globule d'étain métallique, sans que le charbon se recouvre d'une auréole. Ce globule est malléable, à moins de contenir de l'antimoine.

*d. Or et platine.* — On a vu précédemment (374), qu'en traitant par le chlore gazeux le mélange des sulfures du premier groupe, on retrouve l'or et le platine dans le ré-

sidu non volatil. Pour examiner celui-ci, on en fait fondre une très-petite quantité avec du plomb pauvre, et l'on soumet ensuite cet alliage à la coupellation en suivant les indications données plus haut (344). Si de cette manière, après le départ, on obtient un *bouton jaune et brillant*, on a affaire à de l'or pur; si ce bouton est blanc jaunâtre ou gris, il contient à la fois de l'or et du platine. Dans le cas où le résidu est du *platine* pur, la coupellation ne donne pas un bouton métallique, mais on n'obtient qu'une masse infusible de platine contenant encore beaucoup de plomb. En ajoutant à cette masse une petite quantité d'or, on parvient en général à achever la coupellation et à obtenir un bouton dont la couleur est plus ou moins rapprochée de celle du platine. Souvent cependant il n'est pas possible d'enlever ainsi au platine tout le plomb avec lequel il est allié; dans ce cas, il faut enlever la masse de la coupelle et la chauffer sur le charbon en présence d'acide borique vitreux, dans l'extrémité du dard bleu du chalumeau. Par là, le plomb s'oxyde et se dissout dans l'acide borique, et l'on obtient finalement un bouton d'or et de platine qui, après le refroidissement, reprend l'état métallique.

384. *Détermination du degré d'oxydation de l'étain et de l'arsenic.* — Cette détermination ne peut être faite qu'au moyen de la liqueur primitive de réserve.

Lorsque cette liqueur, rendue acide, ne contient, à part l'*étain*, aucun autre métal précipitable par l'hydrogène sulfuré, ce réactif indique immédiatement le degré d'oxydation de l'*étain*, car il en précipite en brun les sels au minimum, et en jaune les sels au maximum. Mais ordinairement l'hydrogène sulfuré ne peut pas être em-

ployé pour cet objet. On traite alors une petite portion de la liqueur de réserve par le bichlorure de mercure ; si elle contient de l'étain au minimum, il se forme un précipité blanc de protochlorure de mercure. Dans le cas où la présence de certains corps empêche l'emploi, pour cette réaction, du bichlorure de mercure, on a recours au chlorure d'or ; celui-ci, dans les solutions des sels d'étain au minimum, additionnés à froid d'un peu d'acide nitrique, produit un précipité ou une coloration due à la formation du pourpre de Cassius.

Pour déterminer si l'*arsenic*, contenu dans une substance, y existe à l'état d'acide arsénique, on traite une petite portion de la liqueur primitive par du nitrate d'argent, si elle est neutre, ou par du nitrate d'argent ammoniacal (1), si elle est acide, ou si elle contient de l'acide arsénique libre. Cet acide donne alors un précipité rouge brique d'arséniate d'argent.

Dans une autre portion de la liqueur primitive, on cherche l'acide arsénieux en mettant à profit l'action réductrice qu'il exerce sur le sulfate de cuivre ; à cet effet, on commence par rendre la liqueur alcaline au moyen d'un excès de potasse caustique, puis on y ajoute quelques gouttes de sulfate de cuivre, et l'on fait bouillir le mélange ; si la liqueur contient un arsénite, celui-ci se transformera immédiatement en arséniate restant en dissolution, tandis qu'il produira un précipité rouge de protoxyde de cuivre. Cette réaction, extrêmement sensible,

(1) Le nitrate d'argent ammoniacal se prépare en versant goutte à goutte de l'ammoniaque dans une dissolution de nitrate d'argent, jusqu'à ce que le précipité qui se forme d'abord se soit complètement redissous ; il faut éviter un excès d'alcali.

surtout si l'on a évité l'emploi d'un excès de sulfate de cuivre, n'a de valeur qu'autant que la liqueur ne contient aucune autre substance réductrice, qui exercerait évidemment, sur le sel de cuivre, une action tout à fait semblable.

Lorsque les réactions précédentes ne peuvent pas être observées sur la liqueur primitive elle-même, il faut précipiter la combinaison arsenicale par l'hydrogène sulfuré, laver avec soin le précipité, le faire bouillir avec de l'oxyde de bismuth, puis filtrer la liqueur pour la séparer du sulfure de bismuth nouvellement formé. La liqueur filtrée contient alors les acides de l'arsenic régénérés. On la divise en deux portions : dans l'une, on cherche l'acide arsénieux à l'aide du sulfate de cuivre, et dans l'autre, l'acide arsénique au moyen du nitrate d'argent.

384 a. *Détermination du degré d'oxydation de l'antimoine.* — Les trois degrés d'oxydation de l'antimoine, à savoir, l'oxyde d'antimoine,  $SbO^3$ , l'acide antimonique  $SbO^5$ , et l'oxyde salin ou antimoniate d'antimoine,  $SbO^3$ ,  $SbO^5 = 2SbO^4$ , peuvent être distingués les uns des autres à l'aide de l'acide iodhydrique et du nitrate d'argent ammoniacal.

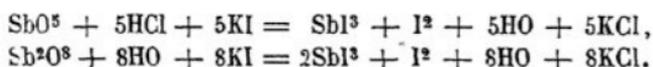
Tous ces oxydes, même quand ils ont subi une forte calcination, se dissolvent facilement, sous l'influence de la chaleur, dans de l'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'iodure de potassium. Mais, tandis que l'oxyde  $SbO^3$  fournit une liqueur d'un jaune clair entièrement exempte d'iode libre, l'acide antimonique  $SbO^5$ , et l'oxyde salin  $Sb^2O^8$  mettent en liberté de l'iode qui se dissout dans l'excédant d'iodure de potassium. Cela tient

à ce qu'il existe seulement un iodure d'antimoine  $SbI^3$  correspondant à l'oxyde d'antimoine  $SbO^3$ , et que, dans tous les cas où le periodure devrait se produire, on obtiendra du proto-iodure et de l'iode libre ( $SbI^3 + I^2$ ).

Avec l'oxyde d'antimoine  $SbO^3$  on aura :



L'acide antimonique  $SbO^5$  et l'oxyde salin  $Sb^2O^8$  donneront au contraire :



Si la quantité d'acide antimonique contenue dans la substance essayée n'est pas trop faible, la présence de l'iode mis en liberté se manifestera déjà, pendant l'ébullition du liquide, par la formation de vapeurs violettes ; mais il sera aisé d'en décèler les moindres traces par l'agitation de la liqueur avec un peu de sulfure de carbone qui se colorera en violet ou en rouge améthyste.

Il est bien entendu que l'acide chlorhydrique dont on se sert dans ces essais doit être exempt de chlore, et l'iodure de potassium exempt d'iodate.

La réaction précédente caractérise nettement l'oxyde  $SbO^3$ , et ne permet pas de le confondre avec les deux autres degrés d'oxydation de l'antimoine. Pour distinguer l'un de l'autre, l'acide antimonique  $SbO^5$  et l'oxyde salin  $Sb^2O^8$ , on a recours au nitrate d'argent ammoniacal ; avec l'acide antimonique seul, ce réactif n'éprouve aucune altération, mais au contact de l'oxyde  $SbO^3$ , soit libre, soit combiné avec l'acide antimonique (comme dans l'oxyde salin  $SbO^3, SbO^5$ ), il est réduit et donne de

l'oxydule d'argent noir. Pour faire l'essai, il faut délayer la matière blanche que l'on veut examiner dans un peu d'eau, en déposer une goutte sur une soucoupe de porcelaine et la dessécher. Si la tache blanche est formée d'oxyde salin  $Sb^2O^8$ , elle noircira aussitôt qu'on l'aura humectée avec la solution d'argent, et chauffée légèrement.

Cette réaction peut être utilisée pour déterminer, si les taches fournies par l'appareil de Marsh sont arsenicales ou antimoniales. Une tache antimoniale légèrement humectée avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,42 disparaît lorsqu'on chauffe légèrement. Si, sans faire bouillir l'acide, on le fait évaporer en soufflant fortement sur l'endroit humecté, le résidu que l'on obtient est formé en majeure partie par de l'oxyde d'antimoine  $SbO^3$ , et donne une tache noire au contact du nitrate d'argent ammoniacal. Traitée de la même manière, une tache arsenicale fournit, suivant la durée de l'action de l'acide, de l'arsénite d'argent jaune, ou de l'arséniate de couleur rouge-brique.

Pour rechercher l'arsenic ou l'antimoine en présence de l'étain, on commence par les séparer à l'aide du procédé décrit plus haut (382 *a*), et on les traite par le nitrate d'argent ammoniacal en opérant comme on vient de l'indiquer. (M. BUNSEN.)

#### DEUXIÈME GROUPE.

Métaux dont les solutions acides précipitent par l'hydrogène sulfuré, et dont les sulfures sont insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

383. L'hydrogène sulfuré précipite d'une manière complète tous les métaux du deuxième groupe (*plomb*,

*argent, mercure, cuivre, cadmium, bismuth*), que leur dissolution soit neutre, acide ou alcaline; ce précipité ne se dissout pas dans le sulfhydrate d'ammoniaque; c'est sur cette propriété qu'est basée la séparation des métaux des deux premiers groupes.

Avant de chercher à déterminer chacun des métaux pouvant faire partie des sulfures insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque, il faut se rappeler que lorsqu'une liqueur contient un sel de plomb, d'argent ou de mercure au minimum, l'acide chlorhydrique y produit un précipité blanc de chlorures. Nous avons déjà indiqué (368) la manière d'analyser ce précipité.

Il est évident, d'après cela, que si la liqueur primitive a été acidifiée par l'acide chlorhydrique, le sulfure d'argent et le protosulfure de mercure ( $\text{Hg}^2\text{S}$ ) ne peuvent pas se trouver dans le précipité produit par l'hydrogène sulfuré, et n'ont, par conséquent, pas besoin d'être cherchés. Ce précipité ne peut, en effet, contenir outre les sulfures de bismuth, de cuivre et de cadmium, que du bisulfure de mercure ( $\text{HgS}$ ) provenant d'un sel de mercure au maximum, et du sulfure de plomb dû à la faible solubilité du chlorure de ce métal.

Si, au contraire, la liqueur ne contient pas de chlorures et qu'elle ait été acidifiée par l'acide nitrique, avant d'être traitée par l'hydrogène sulfuré, tous les sulfures à la fois des métaux du deuxième groupe peuvent faire partie du précipité. Ordinairement, il est plus commode d'éliminer par l'acide chlorhydrique, comme nous l'avons fait, les sels de plomb, d'argent et de mercure au minimum; cependant, comme il peut se présenter des cas qui commandent l'exclusion de l'acide chlorhydri-

que, nous allons décrire la marche à suivre pour reconnaître tous les métaux du deuxième groupe dans le mélange de leurs sulfures.

386. Après avoir opéré, à l'aide du sulfhydrate d'ammoniaque, la dissolution complète de tous les sulfures du premier groupe, on jette le résidu sur un filtre et on le lave avec soin. Lorsque les essais préliminaires ou la coloration de la liqueur primitive conduisent à supposer dans ce résidu la présence du sulfure de cuivre, il faut avoir soin de le laver rapidement, et sans interruption, avec de l'eau distillée bouillante; sans cette précaution, le sulfure de cuivre s'oxyde au contact de l'air, se transforme en sulfate, et passe en quantité notable dans les eaux de lavage.

Les lavages terminés, on étale le filtre sur quelques feuilles de papier buvard, et l'on enlève avec une spatule de platine une quantité suffisante du précipité, pour la soumettre à l'action de l'acide nitrique pur (1) et bouillant. Tous les sulfures, à l'exception du sulfure de mercure, sont décomposés par l'acide nitrique : le métal s'oxyde et se dissout à l'état de nitrate, tandis qu'il se sépare du soufre, qui apparaît avec sa couleur jaune, par une digestion suffisamment prolongée, surtout lorsque le mélange ne contient pas de sulfure de mercure ou de plomb. Le sulfure de mercure n'est pas attaqué par l'acide nitrique bouillant (2), et reste entièrement dans

(1) Dans ce traitement il est important que l'acide nitrique soit entièrement exempt d'acide chlorhydrique.

(2) Le sulfure de mercure pourrait être dissous par l'acide nitrique bouillant dans le cas où, par suite d'un lavage incomplet, il retiendrait de l'acide chlorhydrique.

le résidu auquel il communique alors une teinte noire. Lorsque le sulfure de plomb se trouve également parmi les sulfures métalliques soumis à l'action de l'acide nitrique, la plus grande partie du plomb se dissout toujours à l'état de nitrate, mais une portion aussi se transforme en sulfate blanc insoluble. Ainsi, dans le cas le plus complexe, celui où le mélange des sulfures contient à la fois tous les métaux du deuxième groupe, l'action de l'acide nitrique produira les résultats indiqués dans le tableau ci-dessous.

#### ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE

BOUILLANT SUR LE MÉLANGE DES SULFURES DU DEUXIÈME GROUPE :

PARTIE INSOLUBLE DANS L'ACIDE NITRIQUE.	PARTIE DISSOUTE DANS L'ACIDE NITRIQUE.
SOUFRE, jaude ou gris aggloméré.	PLOMB . . . .
MERCURE, à l'état de sulfure noir, floconneux.	ARGENT . . . .
PLOMB, à l'état de sulfate blanc et pulvérulent.	BISMUTH . . . .
	CUIVRE . . . .
	CADMIUM . . . .

} à l'état de nitrates.

L'action de l'acide nitrique est terminée lorsque, après une ébullition prolongée, il cesse de dégager des vapeurs rutilantes; on filtre alors la liqueur pour la séparer du résidu insoluble. On lave bien ce résidu et l'on réunit les eaux de lavage au liquide filtré.

387. *Examen du résidu insoluble dans l'acide nitrique.* — Lorsque le résidu laissé par l'acide nitrique bouillant est léger et d'une couleur jaunâtre, il n'est ordinairement formé que de soufre provenant de la décomposition des sulfures. Chauffé dans un tube fermé par un bout, il doit, dans ce cas, fondre facilement, puis s'épaissir et brunir

par une plus forte chaleur; grillé sur une plaque de porcelaine, il doit s'enflammer et se transformer complètement en acide sulfureux. Lorsque, au contraire, ce résidu est lourd, il peut, outre le soufre, contenir du sulfate de plomb; s'il est coloré en noir, il peut renfermer du sulfure de mercure.

**Mercure.** — On traite par quelques gouttes d'eau régale une quantité suffisante du résidu; la dissolution s'opère avec la plus grande facilité. Lorsque tout est dissous, ou que le résidu noir d'abord est devenu blanc ou jaune, on examine si une goutte de la liqueur acide, étant déposée sur une lame de cuivre bien décapée, forme à la surface du métal une tache blanche qui acquiert l'éclat métallique par le frottement, et disparaît par la chaleur. On ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique à la solution; on évapore presque à siccité, et l'on reprend le résidu par l'eau. Si la liqueur qu'on obtient ainsi contient du mercure, elle doit donner, avec le protochlorure d'étain, un précipité blanc passant au gris par l'addition d'un excès de réactif.

Le mercure donnant lieu à deux séries de sels, il faut, après avoir reconnu la présence de ce métal, déterminer encore s'il est au maximum ou au minimum. A cet effet, on prend une petite quantité de la liqueur primitive de réserve, et on la traite par quelques gouttes d'acide chlorhydrique; si alors il se forme un précipité blanc, devenant noir par une addition d'ammoniaque, ce sera la preuve que la substance renferme un sel de protoxyde.

Dans une autre portion de la liqueur primitive on verse du protochlorure d'étain en faible quantité d'abord; si l'on obtient un précipité blanc, passant au gris par un

excès de réactif, on peut être certain de la présence d'un sel de bioxyde. Dans le cas d'un mélange des deux espèces de sels de mercure, chacune des réactions précédentes se manifesterà.

Lorsque, pour déterminer le degré d'oxydation du mercure, on ne peut pas se servir de la liqueur primitive, l'essai du sulfure au chalumeau (387) prend une grande importance, car, dirigé avec soin, il peut alors servir à résoudre la question.

**Plomb.** — Lorsque le résidu laissé par l'eau régale est blanc et dense, il doit contenir du sulfate de plomb. Pour s'en assurer, on l'essaie au chalumeau (390); on peut aussi, après l'avoir lavé, le traiter par du tartrate d'ammoniaque qui dissout le sulfate de plomb; la dissolution ainsi obtenue doit alors donner un précipité jaune avec le chromate de potasse. Si les réactions précédentes se manifestent, on peut être assuré de la présence du plomb dans la dissolution des nitrates.

388. *Examen de la partie soluble dans l'acide nitrique.* — La dissolution nitrique peut contenir tous les métaux du deuxième groupe, le mercure excepté. Avant de pousser plus loin les recherches, il faut, pour s'éviter un travail inutile, examiner si, dans le traitement des sulfures par l'acide nitrique, cet acide a réellement dissous quelque chose. A cet effet, on verse sur quelques gouttes de la liqueur acide un grand excès d'hydrogène sulfuré; s'il ne se produit pas de précipité, on n'a qu'à passer outre, et à procéder à la recherche des métaux du troisième groupe (391); si l'on obtient un précipité, il faut le traiter d'après les méthodes suivantes.

**Plomb.** — Parmi les métaux du deuxième groupe, le

plomb étant le seul dont le sulfate soit insoluble, on verse dans la dissolution nitrique un léger excès d'acide sulfurique. S'il se produit ainsi un précipité blanc, immédiatement ou par l'agitation, il faut attendre qu'il se soit bien déposé, le jeter sur un filtre et le laver. La liqueur filtrée est mise de côté pour les recherches ultérieures. On verse sur ce précipité quelques gouttes d'ammoniaque, puis de l'acide tartrique; il doit se dissoudre immédiatement et en totalité, et la dissolution doit donner un précipité jaune avec le chromate de potasse.

**Argent.** — On verse l'acide chlorhydrique dans la liqueur filtrée; si elle contient de l'argent, il se formera immédiatement un précipité blanc, cailleboté, et la liqueur surnageante sera laiteuse. On ajoute alors un léger excès d'acide chlorhydrique, et l'on agite fortement pour rassembler le précipité. Lorsque la liqueur est redevenu parfaitement limpide, on la sépare du précipité, et on lave celui-ci à plusieurs reprises par décantation. Il doit se dissoudre en totalité dans l'ammoniaque, et être précipité de nouveau par l'acide nitrique.

**Bismuth.** — La liqueur débarrassée du plomb et de l'argent est mélangée avec un excès d'ammoniaque; si elle renferme du bismuth, il se formera un précipité blanc d'hydrate d'oxyde de bismuth. On filtre pour séparer la liqueur ammoniacale du précipité; celui-ci doit être lavé avec soin et desséché ensuite avec le filtre entre des doubles de papier buvard. On dissout une portion de ce précipité dans le moins possible d'acide chlorhydrique; la solution étant mélangée avec une grande quantité d'eau, produira un trouble laiteux qu'une addition d'acide tartrique ne doit pas faire disparaître.

**Cuivre.** — Lorsque la liqueur contient du cuivre, la présence de ce métal est accusée par la belle coloration bleue de la dissolution ammoniacale. Pour confirmer cette indication, on prend une très-petite quantité de la liqueur, et l'on y verse d'abord un peu d'acide chlorhydrique, pour neutraliser l'excès d'ammoniaque et faire disparaître la coloration bleue, puis une ou deux gouttes de ferrocyanure de potassium. Il doit alors se former un précipité marron de ferrocyanure de cuivre.

**Cadmium.** — Il ne reste plus qu'à chercher le cadmium dans le reste de la liqueur ammoniacale. Lorsque cette liqueur est incolore et ne contient par conséquent pas de cuivre, il suffit de l'acidifier par un léger excès d'acide chlorhydrique, et de la traiter ensuite par l'hydrogène sulfuré; il se formera alors un précipité d'un très-beau jaune, tout à fait caractéristique, dans ces circonstances, pour le cadmium.

Lorsque, au contraire, la liqueur ammoniacale est colorée en bleu par la présence du cuivre, il faut y ajouter du carbonate d'ammoniaque en excès, chauffer le mélange et l'abandonner à lui-même pendant assez longtemps. La présence du cadmium est alors indiquée par la formation d'un précipité blanc. On laisse déposer ce précipité, on décante avec précaution la liqueur bleue surnageante, puis, après l'avoir bien lavé, on le dissout dans l'acide chlorhydrique. Cette dissolution doit donner avec l'hydrogène sulfuré un beau précipité jaune.

On peut encore, par un autre procédé, arriver plus promptement au résultat. Il suffit de traiter la liqueur ammoniacale par un excès de cyanure de potassium, qui

fera complètement disparaître la coloration bleuë. Dans le mélange, qui peut contenir du cuivre et du cadmium, le cuivre n'est plus précipité par l'hydrogène sulfuré, tandis que le cadmium est précipité d'une manière complète.

389. Voici une autre méthode pour distinguer entre eux les métaux du deuxième groupe.

On commence par ajouter de l'acide chlorhydrique à la liqueur, afin de précipiter tout l'argent et la majeure partie du plomb sous la forme de chlorure. Ces deux métaux sont déterminés par les procédés déjà décrits (369).

Dans la dissolution, qui peut encore renfermer du plomb, du bismuth, du cadmium et du cuivre, on verse ensuite une solution de carbonate de potasse tant que ce réactif produit un précipité; puis on y ajoute un excès de cyanure de potassium, en chauffant le mélange. Le plomb et le bismuth restent alors précipités à l'état de carbonates, tandis que le cadmium et le cuivre se dissolvent à la faveur du cyanure de potassium, avec lequel ils forment des combinaisons doubles.

Après avoir bien lavé le précipité des deux carbonates, on le traite par l'acide sulfurique pour séparer le plomb du bismuth, dont le sulfate est soluble. On vérifie ensuite par les réactions mentionnées dans la marche précédente, si la dissolution sulfurique contient du bismuth et si le résidu insoluble est réellement du sulfate de plomb.

La liqueur contenant le cuivre et le cadmium à l'état de cyanures doubles, est traitée par un excès d'hydrogène sulfuré. Sous l'influence d'une douce chaleur, le

cadmium seul se précipite alors sous la forme de sulfure jaune, si le cyanure de potassium a été ajouté en quantité suffisante. En sursaturant ensuite la liqueur filtrée par de l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité noir de sulfure de cuivre.

389 a. *Recherche des métaux du troisième groupe dans le précipité des sulfures des métaux du deuxième groupe.* — Lorsqu'on précipite par l'hydrogène sulfuré le cuivre, l'argent, le mercure, dans une liqueur acidifiée contenant du zinc, ou d'autres métaux du troisième groupe, ces derniers peuvent être entraînés en partie, et même en totalité. Il est alors nécessaire de rechercher directement la présence de ces métaux, car des lavages réitérés à l'eau acidulée ne les enlèvent pas au précipité. Dans ce but, après avoir dissous les sulfures à examiner dans l'acide chlorhydrique, ou dans l'eau régale, on évapore la solution à sec, à une chaleur très-ménagée, pour expulser l'acide libre. Au résidu repris par l'eau on ajoute un excès d'hyposulfite de soude, et, si la liqueur est incolore et se maintient bien limpide, on y verse ensuite du carbonate de soude. Dans ces conditions, les carbonates alcalins ne déterminent aucun trouble si la solution ne contient que du cuivre, de l'argent, ou du mercure, (voy. n° 494), mais ils précipitent au contraire d'une manière complète le zinc et les autres métaux du troisième groupe. Ce précipité (qui peut contenir des traces de cuivre) doit être recueilli, lavé, et soumis au traitement qui sera décrit plus bas (voy. nos 394 et suiv.). Si la solution des sulfures contenait de l'acide libre, elle deviendrait laiteuse, après l'addition de l'hyposulfite de soude, par suite d'un dépôt de soufre; il faut attendre alors

qu'elle se soit éclaircie et décanter avant de verser le carbonate de soude (1). (G. CHANCEL).

390. *Contrôle au chalumeau.* — Voici les caractères que les métaux du deuxième groupe présentent au chalumeau.

*Mercure.* — On a vu précédemment, dans le traitement du mélange des sulfures par l'acide nitrique, que la formation d'un résidu noir et insoluble est l'indice presque certain de la présence du mercure. Pour acquérir une preuve complète, il faut, après l'avoir bien desséché, chauffer une petite quantité de ce résidu dans un tube fermé par un bout. Si le sulfure ( $\text{HgS}$ ) soumis à l'essai provient d'un sel de mercure au maximum, il se sublime alors sans éprouver de décomposition. Le sulfure ( $\text{Hg}^2\text{S}$ ) provenant d'un sel de mercure au minimum, donne bien aussi le même sublimé ; mais, dans ce cas, il se sublime en outre des globules de mercure métallique.

Chauffés dans un tube fermé par un bout en présence de la soude, ces deux sulfures se décomposent et donnent l'un et l'autre un sublimé de mercure.

*Plomb.* — C'est sous la forme de sulfate que le plomb est séparé des autres métaux du même groupe. Chauffé avec de la soude sur le fil de platine, le sulfate de plomb se dissout aisément et donne, dans la flamme d'oxydation, un verre limpide, qui devient jaunâtre et opaque par le refroidissement. Si on le chauffe avec de la soude

(1) Ce procédé s'applique aussi très-bien à l'essai du sulfate de cuivre du commerce, qui contient des quantités variables de sulfates de protoxyde de fer et de zinc. Par l'addition de l'hyposulfite de soude la solution prend d'abord une coloration verte, mais devient incolore sous l'influence d'une quantité suffisante de réactif. Les carbonates alcalins accusent nettement dans cette liqueur la présence des moindres traces de zinc et de fer.

sur le charbon, on obtient aussitôt un globule métallique malléable, entouré d'une auréole jaune d'oxyde.

*Argent.* — Le chlorure d'argent, chauffé avec de la soude sur le charbon, donne immédiatement un globule métallique malléable et très-brillant, sans que le charbon se recouvre d'un enduit.

*Bismuth.* — L'oxyde, le carbonate et les autres combinaisons de ce métal, étant chauffés sur le charbon avec de la soude, donnent aussitôt un globule métallique cassant, entouré d'une auréole d'un brun jaunâtre.

*Cadmium.* — Le sulfure et le carbonate de cadmium, mélangés avec de la soude et du cyanure de potassium, ne donnent pas de globule métallique sur le charbon. Le métal réduit se volatilise immédiatement et s'oxyde de nouveau ; par suite de cette réoxydation, le charbon se recouvre d'un enduit jaune foncé.

*Cuivre.* — Le sulfure de cuivre sert à reconnaître la présence de ce métal, d'après la seconde méthode (389). Mélangé avec de la soude et du cyanure de potassium, et chauffé sur le charbon, il donne un globule rouge et malléable de cuivre métallique, sans formation d'enduit. Préalablement grillé sur le charbon, et fondu ensuite avec du sel de phosphore sur le fil de platine, il donne, dans la flamme d'oxydation, un verre coloré en beau vert à chaud ; cette teinte passe au bleu par le refroidissement. Dans un feu de réduction bien soutenu, ce verre est, à chaud, coloré en vert très-foncé ; mais, par le refroidissement, il devient brusquement opaque et d'une teinte rouge brun.

## TROISIÈME GROUPE.

Métaux dont les solutions acides ne précipitent pas par l'hydrogène sulfuré, mais qui précipitent par le sulfhydrate d'ammoniaque.

391. Après avoir, au moyen de l'hydrogène sulfuré, débarrassé la liqueur primitive de tous les métaux des deux premiers groupes, on procède à la séparation du troisième groupe à l'aide du sulfhydrate d'ammoniaque.

Avant d'entreprendre ce travail, il faut s'assurer que la liqueur contient encore des bases fixes. A cet effet, on en évapore quelques gouttes sur une feuille de platine qu'on fait ensuite rougir ; si alors on obtient un résidu non volatil, elle peut renfermer encore des bases appartenant aux trois derniers groupes. Pour en opérer la séparation, on commence par ajouter à la liqueur du chlorhydrate d'ammoniaque, à moins qu'elle ne soit fort acide ; puis on la sursature par l'ammoniaque, et, sans s'inquiéter du précipité que ce réactif peut produire, on verse dans la liqueur ammoniacale un léger excès de sulfhydrate d'ammoniaque. Par là, se précipitent tous les métaux du troisième groupe (*nickel, cobalt, fer, zinc, manganèse, chrome, aluminium*), les uns à l'état de sulfures, les autres à l'état d'oxydes hydratés ou de phosphates ; le précipité peut contenir, en outre, les métaux alcalino-terreux du quatrième groupe, dans le cas où la liqueur contient de l'acide phosphorique, oxalique ou fluorhydrique, mais il ne renfermera ni les borates des terres alcalines, ni de l'oxalate de magnésie, parce que la présence, dans la solution, du chlorhydrate d'ammo-

niaques'oppose à la précipitation de ces combinaisons (1).

Le tableau suivant résume l'ensemble des phénomènes que peut produire le sulfhydrate d'ammoniaque dans une liqueur dont les métaux du premier et du second groupe ont déjà été éliminés par l'hydrogène sulfuré.

PRÉCIPITÉ PRODUIT PAR LE SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE.		
A L'ÉTAT DE SULFURES.	A L'ÉTAT D'OXYDES.	A L'ÉTAT DE PHOSPHATES OU D'OXALATES quand la liqueur renferme ces sels.
<p><b>NICKEL</b>, <i>noir</i>; le précipité se dissout en petite quantité dans le sulfhydrate d'ammoniaque (à excès d'ammoniaque); il est très-peu soluble dans l'acide chlorhydrique étendu et dans l'acide acétique.</p> <p><b>COBALT</b>, <i>noir</i>; le précipité est très-peu soluble dans l'acide chlorhydrique étendu et dans l'acide acétique.</p> <p><b>FER</b>, <i>noir</i>; il n'est pas précipité s'il est à l'état de ferrocyanure.</p> <p><b>ZINC</b>, <i>blanc</i>; le précipité est insoluble dans l'acide acétique.</p> <p><b>MANGANÈSE</b>, <i>couleur de chair</i>; il est soluble dans l'acide acétique.</p>	<p><b>ALUMINIUM</b>, <i>blanc volumineux</i>; le précipité est de l'alumine hydratée (<math>Al_2O_3</math>). Il se dissout dans la potasse.</p> <p><b>CHROME</b>, <i>vert</i>; le précipité est de l'oxyde de chrome hydraté (<math>Cr_2O_3</math>). Il se dissout dans la potasse.</p>	<p><b>BARYUM</b>, <i>blanc</i>; précipité de phosphate ou d'oxalate de baryte.</p> <p><b>STRONTIUM</b>, <i>blanc</i>; précipité de phosphate ou d'oxalate de strontiane.</p> <p><b>CALCIUM</b>, <i>blanc</i>; précipité de phosphate, d'oxalate de chaux ou de fluorure de calcium.</p> <p><b>MAGNÉSIIUM</b>, <i>blanc cristallin</i>. La magnésie n'est précipitée qu'à l'état de phosphate. Tous ces précipités sont insolubles dans la potasse. Les phosphates alcalino-terreux sont solubles dans l'acide acétique; l'oxalate de chaux est insoluble dans l'acide acétique.</p> <p><b>ALUMINIUM</b>, <i>blanc</i>; précipité de phosphate d'alumine soluble dans la potasse.</p>

(1) Le zinc, le fer, etc., doivent aussi être recherchés dans le précipité des sulfures des métaux du deuxième groupe, car ils peuvent être

On voit par l'inspection du tableau précédent que lorsque le précipité produit par le sulfhydrate d'ammoniaque est *blanc*, il ne peut pas contenir du fer, du cobalt, ou du nickel; la recherche de ces trois métaux devient alors superflue. Si le précipité blanc est entièrement soluble dans un excès de potasse caustique, il ne peut être formé que d'alumine pure ou phosphatée et d'oxyde de chrome. Mais, s'il est insoluble dans la potasse ou s'il ne s'y dissout qu'en partie, il peut, à l'exception du fer, du cobalt, et du nickel, renfermer tous les autres composés précipitables par le sulfhydrate d'ammoniaque, car la coloration particulière de l'oxyde de chrome et du sulfure de manganèse n'est pas appréciable dans une quantité considérable d'un précipité blanc.

Une teinte *noire* est, au contraire, l'indice certain de la présence du fer, du cobalt et du nickel, ou de l'un de ces métaux; mais, dans ce cas, les recherches devront embrasser à la fois tous les composés précipitables par le sulfhydrate d'ammoniaque, inscrits dans notre tableau. L'analyse d'un semblable mélange est délicate et exige beaucoup de soin et d'attention.

On recueille sur un filtre le précipité produit par le sulfhydrate d'ammoniaque et on le lave convenablement. La liqueur filtrée, réunie aux eaux de lavage, est mise de côté pour servir à la recherche des métaux des deux derniers groupes.

Les lavages terminés, on étale le filtre sur quelques feuilles de papier, et on enlève le précipité pour en faire plusieurs parts.

entraînés en totalité lorsqu'ils ne se trouvent qu'en proportion relativement faible (voy. 389 <sup>a</sup>).

On prend une portion du précipité et on la met en digestion avec de l'acide chlorhydrique étendu d'eau.

392. *Partie insoluble dans l'acide chlorhydrique.* — Si le précipité ne se dissout pas entièrement dans l'acide chlorhydrique étendu, et qu'il laisse un résidu noir floconneux, on peut être à peu près certain de la présence du *cobalt* ou du *nickel*, dont les sulfures sont très-peu solubles dans les acides faibles. Dans ce cas, il faut séparer le résidu de la liqueur par filtration ou par décantation.

**Cobalt.** — A l'aide du chalumeau on peut, immédiatement et avec une entière certitude, déterminer la présence du cobalt, par la coloration si caractéristique qu'il communique aux perles. Il suffit pour cela de fondre une parcelle du résidu avec du borax, sur le fil de platine ; si le résidu contient du cobalt, on obtiendra une perle colorée en beau bleu, à chaud et à froid, dans les deux flammes. Cet essai doit toujours se faire sur une très-petite quantité de matière ; sans cette précaution, le cobalt donnerait une perle si foncée, qu'elle paraîtrait noire et opaque.

**Nickel.** — On dissout le résidu dans l'eau régale, on évapore presque à sec, et l'on reprend par l'eau ; on ajoute à la dissolution du cyanure de potassium en quantité suffisante pour que le précipité qui se forme d'abord se redissolve ; puis on fait bouillir pendant quelques instants la liqueur alcaline. Si alors l'acide sulfurique, ajouté goutte à goutte à cette liqueur, y produit un précipité blanchâtre, on peut être certain de la présence du nickel.

393. *Partie soluble dans l'acide chlorhydrique.* — Outre les *phosphates*, les *oxalates* et les *fluorures*, cette liqueur

peut contenir du *chrome*, du *fer*, de l'*alumine*, du *zinc* et du *manganèse*, ainsi que des traces de nickel et de cobalt. Il faut la précipiter par un excès de sulfhydrate d'ammoniaque, recueillir le précipité sur un filtre, et le laver à l'eau bouillante.

**Chrome.** — Lorsque par les essais préliminaires ou par la coloration jaune, verte, violette ou rouge de la liqueur, on peut supposer dans le précipité la présence du chrome, il faut commencer par éliminer ce corps. A cet effet, on fait fondre une partie du précipité bien desséché, dans un creuset de porcelaine, avec 2 parties de nitrate de potasse et 2 parties de carbonate de soude. Tout le chrome se transforme ainsi en acide chromique, et reste en combinaison avec l'alcali. Mais, si le précipité contient du manganèse, il se fera également une certaine quantité de manganate alcalin qu'il faut avant tout détruire; on y parvient facilement en faisant bouillir la masse fondue avec un mélange de parties égales d'eau et d'alcool : l'alcool décomposera le manganate en précipitant de l'oxyde de manganèse, et la liqueur colorée alors en jaune ne contiendra plus que du chromate.

Pour démontrer dans cette liqueur la présence de l'acide chromique, il faut, après l'avoir filtrée, la mélanger avec de l'acétate de plomb; celui-ci doit donner naissance à un précipité d'un beau jaune.

Le résidu insoluble dans le mélange d'eau et d'alcool bouillant renferme les oxydes des autres métaux du même groupe, et doit se dissoudre en totalité dans l'acide chlorhydrique; pour découvrir ces métaux, il faut soumettre la liqueur ainsi obtenue aux réactions indiquées plus bas.

On peut aussi, pour découvrir le chrome, suivre une autre marche qui est préférable à la précédente. Au précipité obtenu par le sulfhydrate d'ammoniaque, et qui ne doit pas être desséché, on ajoute du bioxyde de plomb puce et une lessive assez concentrée de potasse caustique; on fait bouillir le mélange pendant quelque temps, puis on filtre et on lave le résidu à l'eau bouillante. Dans le cas du chrome, la liqueur filtrée est colorée en beau jaune, car l'oxyde de chrome, en présence du bioxyde de plomb et de la potasse caustique, se transforme en chromate de plomb qui reste en dissolution dans la liqueur alcaline. Il suffit alors d'ajouter à celle-ci un excès d'acide acétique pour en précipiter du chromate de plomb jaune.

Les liqueurs acides, débarrassées du chrome par l'une des deux méthodes précédentes, doivent de nouveau être neutralisées par l'ammoniaque et précipitées d'une manière complète par le sulfhydrate. Le précipité sera traité comme suit.

**Manganèse.** — On prend une très-petite portion du précipité et on la mêle avec du carbonate de soude, puis on fait fondre ce mélange, sur une lame de platine, à la flamme oxydante du chalumeau. Si la substance proposée contient du manganèse, même en quantité minime, il se forme ainsi du manganate de soude, et l'on obtient une masse colorée en vert tant qu'elle est chaude, et en bleu verdâtre après le refroidissement.

On augmente encore la sensibilité de cette réaction en ajoutant à la soude une petite quantité de nitrate de potasse; ce mélange permet de découvrir des traces de manganèse.

Un procédé encore plus sensible et plus expéditif, consiste à traiter la matière à examiner, dans un tube fermé par un bout, par du bioxyde de plomb puce et de l'acide nitrique dilué (exempt d'acide chlorhydrique). Après avoir maintenu le mélange en ébullition, on ajoute de l'eau et on laisse déposer. Par là, le manganèse se transforme en nitrate de sesquioxyde, et communique à la liqueur une belle couleur cramoisie.

**Fer.** — On dissout dans l'eau régale une faible portion du précipité, on évapore à siccité, puis on reprend par l'eau. Dans le cas du fer, la solution aqueuse précipite en bleu foncé le ferrocyanure de potassium, et colore en rouge de sang le sulfocyanure de potassium.

Lorsque la matière renferme le fer à l'état de ferrocyanure, ce métal n'est pas précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque ; on ne le trouve alors que dans le liquide contenant les alcalis (*Cinquième groupe*), en détruisant le cyanure par la calcination, et en redissolvant dans l'acide chlorhydrique la partie du résidu insoluble dans l'eau.

393 a. *Détermination du degré d'oxydation du fer.* — Le fer peut être contenu dans une liqueur à l'état de protoxyde ou de sesquioxyde. Comme l'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque ramènent toutes les combinaisons de sesquioxyde à l'état de protoxyde, il est clair qu'après avoir reconnu la présence du fer, il faut recourir à la liqueur primitive pour déterminer si ce métal se trouve au minimum ou au maximum dans la combinaison proposée. Cette détermination s'effectue au moyen du sulfocyanure, du ferrocyanure jaune et du ferricyanure rouge à base de potassium. Le sulfocyanure de potassium n'opère aucun changement dans les solu-

tions des sels de fer au minimum, entièrement exempts de sels au maximum; avec les solutions neutres ou acides des sels de sesquioxyde, le même réactif donne au contraire une coloration rouge de sang très-intense. Le ferrocyanure de potassium jaune produit dans les solutions de protoxyde de fer un précipité blanc bleuâtre, passant rapidement au bleu par le contact de l'air; avec les sels de sesquioxyde, même en solutions très-étendues, il donne un magnifique précipité de bleu de Prusse, insoluble dans l'acide chlorhydrique, et facilement décomposable par la potasse, qui en sépare du sesquioxyde de fer. Le ferricyanure de potassium rouge produit dans les solutions de protoxyde de fer un magnifique précipité bleu, dont la couleur est la même que celle du bleu de Prusse ordinaire (obtenu avec le ferrocyanure et les sels de fer au maximum); il ne précipite pas les sels de sesquioxyde, et ne fait que foncer légèrement la teinte rouge brun de leurs solutions.

Le tableau suivant résume les réactions précédentes.

RÉACTIFS.	SELS DE FER AU MINIMUM ou DE PROTOXYDE.	SELS DE FER AU MAXIMUM ou DE SESQUIOXYDE.
Sulfocyanure de potassium.....	Pas de changement....	Coloration rouge intense.
Ferrocyanure de potassium jaune.....	Précipité blanc bleuâtre, bleuissant davantage à l'air.....	Précipité bleu foncé.
Ferricyanure de potassium rouge.....	Précipité bleu foncé..	Pas de précipité.

394. Pour déterminer les autres métaux faisant partie du troisième groupe, on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique additionné d'acide nitrique ou de chlorate de potasse (pour peroxyder le fer), puis on sursature par la potasse caustique, on fait bouillir, et on filtre pour séparer la liqueur du résidu. Celui-ci peut, outre les oxydes des métaux déjà déterminés, contenir du phosphate de fer et des phosphates alcalino-terreux (396 et 397). L'oxyde de zinc et l'alumine libre ou phosphatée restent, au contraire, en dissolution dans la liqueur alcaline.

**Zinc.** — On prend une portion de la solution alcaline, on la sursature par l'acide acétique, et on y fait passer ensuite un courant d'hydrogène sulfuré; si elle contient du zinc, il se formera un précipité blanc de sulfure de ce métal (1).

On peut également ajouter à la liqueur alcaline une solution d'hydrate de chrome dans la potasse caustique. Par là, le zinc sera précipité sous forme de zinc chromé ( $ZnO, Cr^2O^3$ ), tandis que toute l'alumine restera en dissolution. Pour éliminer l'excédant de chrome, on pourra faire bouillir la liqueur, ou bien la mélanger avec un excès d'une solution d'hydrate de plomb dans la potasse. Dans ce dernier cas, on se débarrassera du plomb en sursaturant le liquide filtré d'abord par l'acide chlorhydrique, puis par l'hydrogène sulfuré, ou bien en le précipitant à l'état de sulfate par un excès d'acide sulfurique.

La séparation du zinc et du fer n'est jamais complète par la potasse, et de petites quantités de zinc peuvent en-

(1) Il ne faudrait pas, comme on le recommande souvent, saturer directement la solution alcaline par l'hydrogène sulfuré, car l'alumine se précipiterait en même temps que le sulfure de zinc.

tièrement échapper par ce procédé. On arrive à des résultats plus précis en faisant bouillir la liqueur d'abord avec un peu d'acide nitrique pour faire passer le fer au maximum (s'il ne l'est déjà), et en y ajoutant ensuite un excès d'acétate de soude : par l'ébullition tout le fer est alors précipité à l'état de sesquioxyde. Ce procédé convient surtout pour séparer le sesquioxyde de fer mélangé à de très-petites quantités d'oxyde de zinc, de manganèse, de nickel ou de cobalt.

**Alumine.** — A l'autre portion de la liqueur, préalablement saturée par l'acide chlorhydrique, on ajoute un excès de carbonate d'ammoniaque. S'il se forme un précipité blanc floconneux, c'est de l'alumine (libre ou phosphatée). L'alumine doit aussi être recherchée dans la liqueur séparée du zinc.

Il faut, en cherchant l'alumine, se tenir en garde contre l'influence des matières organiques, dont la présence s'oppose toujours à la précipitation de cette base. Dans bien des cas, la matière organique provenant du filtre suffit pour y mettre obstacle. Si l'on n'obtient pas le précipité d'alumine, il est toujours bon de verser dans la liqueur un excès d'acide chlorhydrique et de la faire bouillir en y ajoutant à plusieurs reprises de petites quantités de chlorate de potasse. On la sature ensuite par l'ammoniaque, et si elle contient de l'alumine, cette base sera précipitée en flocons blancs gélatineux.

395. *Contrôle au chalumeau.* — A part le fer, dont la détermination par voie humide est très-sûre, tous les métaux faisant partie du troisième groupe réclament un contrôle au chalumeau.

Pour le cobalt et le manganèse, les caractères pyro-

gnostiques sont même d'une si grande sensibilité, qu'on n'a besoin de chercher ces métaux, qu'à l'aide seule du chalumeau, comme nous l'avons déjà dit.

Voici les essais qui conviennent particulièrement comme moyen de contrôle.

*Cobalt, manganèse, fer, nickel.* — Lorsqu'une substance contient à la fois ces quatre métaux, il est toujours aisé de déterminer le cobalt et le manganèse ; mais le nickel est plus difficile à mettre en évidence, surtout si ce métal ne s'y trouve qu'en faible quantité. Voici la meilleure marche à suivre : On dissout une quantité assez notable de la substance dans le borax, au feu d'oxydation et sur le fil de platine ; on obtient ainsi une perle de couleur très-foncée et tout à fait opaque, que l'on détache du fil par une légère secousse : on prépare de la même manière deux ou trois autres perles semblables. On place ensuite ces perles, toutes à la fois, dans une cavité pratiquée sur un morceau de charbon, et on les soumet, en présence d'un globule d'or pesant 5 à 6 centigrammes, à un bon feu de réduction ; ce feu doit être entretenu assez longtemps, afin que tout le nickel puisse se réduire à l'état métallique ; il faut aussi avoir soin d'imprimer au charbon un léger mouvement, afin que le globule d'or arrive en contact avec toutes les parties du verre en fusion. Après le refroidissement, on enlève l'essai et on débarrasse l'or de la scorie ; une petite quantité de nickel communique déjà à l'or une teinte plus ou moins grise et une dureté plus considérable sous le marteau. Le globule d'or nicélique est ensuite mis à fondre sur le charbon avec du sel de phosphore dans la flamme d'oxydation. Si le borax n'a pas été primitivement sursaturé d'oxydes

métalliques, de manière qu'aucune trace de cobalt n'a pu être réduite à l'état de métal, on obtiendra dans ce cas une perle colorée uniquement par du nickel, rouge brun à chaud, et jaune rougeâtre après le refroidissement. S'il y a eu, au contraire, réduction d'une petite quantité de cobalt, comme ce métal s'oxyde avant le nickel, la perle pourra n'être colorée qu'en bleu par le cobalt, ou en vert par un mélange des deux métaux. Dans ces deux cas, on débarrasse l'or de la scorie, on le chauffe de nouveau dans la flamme d'oxydation avec du sel de phosphore, et l'on entretient le feu jusqu'à ce que le verre paraisse coloré à chaud ; au besoin, on répète cette opération à plusieurs reprises, jusqu'à ce que le fondant ne soit plus coloré par le cobalt ; de cette manière, on finit toujours par obtenir une perle colorée par du nickel seulement, si ce métal se trouve en petite quantité dans la matière proposée ; dans le cas contraire, le fondant reste tout à fait incolore.

(PLATTNER.)

*Chrome.* — C'est sous la forme de chromate de plomb que nous avons déterminé la présence du chrome par la voie humide. Voici les caractères de ce sel au chalumeau. Au feu d'oxydation, le borax et le sel de phosphore le dissolvent avec facilité ; les perles sont jaunes à chaud, et se colorent en vert par le refroidissement. La coloration verte prend plus d'intensité dans la flamme de réduction. Sur la lame de platine et avec la soude, on obtient une masse d'un jaune foncé, et qui prend une teinte jaune clair après le refroidissement ; dans la flamme de réduction, elle devient verte.

*Zinc.* — Le sulfure de zinc doit être dissous dans l'acide chlorhydrique et précipité par le carbonate de potasse ;

le précipité est ensuite recueilli sur un filtre, puis lavé et desséché. Chauffé sur une lame de platine, ce précipité se colore en jaune, et redevient blanc par le refroidissement; il ne fond pas, mais il développe une vive lumière sous le dard du chalumeau. Arrosé d'une goutte de nitrate de cobalt, puis fortement chauffé au feu d'oxydation, l'oxyde de zinc devient d'un vert jaunâtre.

*Alumine.* — Chauffée sur une lame de platine dans les deux flammes, l'alumine n'éprouve aucune altération. Si on l'humecte avec une goutte de nitrate de cobalt, et qu'on la chauffe fortement dans la flamme d'oxydation, elle prend une belle couleur bleue, qui n'acquiert toute son intensité qu'après le refroidissement, et paraît alors violette à la lueur d'une bougie. Cette dernière réaction, caractéristique pour l'alumine, n'est pas à confondre avec celle que présente la silice. Avec une petite quantité de solution cobaltique, la silice prend dans la flamme d'oxydation une légère coloration bleu pâle; par l'addition d'une quantité plus considérable de sel de cobalt, cette couleur passe au noir ou au gris foncé.

Recherche des phosphates, oxalates, et fluorures alcalino-terreux.

396. *Phosphate d'alumine.* — L'alumine phosphatée se comportant avec la plupart des réactifs comme l'alumine pure, il est indispensable de chercher l'acide phosphorique dans tout précipité d'alumine, par une des méthodes suivantes :

a. On fait dissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique, et l'on ajoute assez d'acide tartrique pour qu'en sursaturant par de l'ammoniaque on n'obtienne pas de précipité. On verse alors dans la liqueur ammoniacale

du sulfate de magnésie et du chlorhydrate d'ammoniaque ; si l'alumine est phosphatée, on obtiendra ainsi un précipité blanc et cristallin de phosphate ammoniacomagnésien.

b. Après avoir dissous le précipité d'alumine dans l'acide chlorhydrique, on sature la solution presque entièrement par du carbonate de soude, puis on ajoute un excès de carbonate de baryte, ainsi que de la potasse caustique, et l'on fait bouillir. Dans ces conditions, toute l'alumine reste en dissolution, tandis que l'acide phosphorique se précipite à l'état de phosphate de baryte. On dissout ce précipité dans l'acide chlorhydrique, et l'on élimine la baryte par un léger excès d'acide sulfurique.

Le sulfate de baryte ayant été séparé par le filtre, on découvre l'acide phosphorique dans la liqueur filtrée, en y ajoutant du chlorhydrate d'ammoniaque et un sel de magnésic ; il se produira ainsi un précipité blanc et cristallin de phosphate ammoniacomagnésien.

c. On fait bouillir le précipité d'alumine avec une solution de silicate de potasse basique (verre soluble, liqueur des cailloux) ; par là, l'alumine phosphatée se transforme en silicate d'alumine insoluble et en phosphate de potasse qui reste en dissolution. Il est encore plus simple, pour ne pas avoir à préparer le silicate de potasse, de mélanger l'alumine avec une petite quantité de carbonate de soude et avec de la silice provenant des analyses, et de chauffer au rouge ce mélange dans une petite capsule.

On reprend ensuite le résidu par l'eau bouillante, on filtre et l'on cherche l'acide phosphorique dans la liqueur filtrée. A cet effet, on ajoute quelques gouttes de nitrate d'argent à une portion de cette liqueur ; si elle contient

de l'acide phosphorique, il se produit alors un précipité jaune clair de phosphate d'argent.

Comme contrôle, il est utile de précipiter, dans l'autre portion de la liqueur, l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien ; mais comme la présence d'une petite quantité de silicate alcalin peut nuire à la netteté de la réaction, il faut, pour éliminer la silice, commencer par faire bouillir la liqueur avec un excès de chlorhydrate d'ammoniaque, filtrer, ajouter ensuite du sulfate de magnésie et agiter ; il doit alors se former un précipité blanc cristallin.

*d.* Le procédé le plus sensible et le plus expéditif est le suivant : Il consiste à dissoudre le précipité d'alumine dans une quantité suffisante d'acide nitrique faible, ajouté goutte à goutte, à chauffer au besoin pour favoriser la dissolution, et à traiter à chaud la liqueur obtenue par la solution acide de nitrate de bismuth (499).

Si la matière ainsi traitée contient de l'acide phosphorique, il se formera dans ces circonstances un précipité blanc, cristallin, de phosphate de bismuth,  $\text{BiO}^3, \text{PO}^5$  (4).

Pour mettre la présence de l'acide phosphorique hors de doute, il faut recueillir le précipité de phosphate de bismuth sur un filtre, le laver, le maintenir ensuite en suspension dans un peu d'eau, et le décomposer par un courant d'hydrogène sulfuré que l'on fait passer jusqu'à refus.

Après avoir constaté, au moyen d'un papier de tour-

(1) Si la liqueur contenait de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique, il serait indispensable d'éliminer le premier par le nitrate de baryte, et le second par le nitrate d'argent, avant d'ajouter le nitrate acide de bismuth.

nesol, l'acidité de la liqueur, on y verse un excès de nitrate d'argent, on filtre pour séparer les sulfures d'argent et de bismuth, puis on neutralise exactement avec de l'ammoniaque très-étendue, ajoutée goutte à goutte; par là, il se formera le précipité jaune de phosphate triargentique, qui caractérise si nettement l'acide phosphorique.

Le liquide, séparé par le filtre du précipité de phosphate de bismuth, contient l'alumine et l'excédant de bismuth ajouté; on élimine ce dernier au moyen de l'hydrogène sulfuré, on filtre, et on précipite l'alumine par l'ammoniaque.

397. *Phosphates terreux et phosphate de fer.* — Pour déterminer la présence de l'acide phosphorique dans le résidu, insoluble dans la potasse (394), provenant du traitement, par cet alcali, de la solution chlorhydrique des sulfures du troisième groupe, on commence par dissoudre ce résidu dans l'acide chlorhydrique.

a. S'il n'y a pas de fer en présence, on découvre l'acide phosphorique en ajoutant à la liqueur un excès d'acétate de soude et une goutte de perchlorure de fer; il se produira ainsi des flocons blanc jaunâtre de phosphate de fer.

Dans ce cas, il faut ajouter à la solution assez de perchlorure de fer pour qu'elle se colore en rouge par la formation de l'acétate de fer au maximum. On fait ensuite bouillir, puis on recueille sur un filtre le phosphate de fer, et l'on met de côté la liqueur filtrée pour y chercher les terres alcalines au moyen du carbonate d'ammoniaque.

Lorsqu'on veut simplement mettre l'acide phosphorique en évidence, on peut précipiter la solution chlorhy-

drique par l'acide sulfurique, et chercher l'acide phosphorique dans la liqueur filtrée à l'aide d'un sel de magnésie et du chlorhydrate d'ammoniaque. Ce procédé est fort bien applicable, dans le cas où l'acide phosphorique est combiné avec la baryte. Si l'on a affaire à du phosphate de chaux ou de strontiane, il faut, après l'addition de l'acide sulfurique, verser beaucoup d'alcool dans la liqueur, afin de précipiter d'une manière complète les sulfates correspondants.

S'agit-il du phosphate de magnésie, il faut préalablement décomposer ce sel et en éliminer la magnésie. A cet effet, on met la solution chlorhydrique de ce sel en digestion avec un excès de carbonate de baryte, qui précipite toute la magnésie ; puis on filtre et l'on précipite l'excès de baryte par l'acide sulfurique. Après une nouvelle filtration, on cherche l'acide phosphorique en ajoutant à la liqueur du chlorhydrate d'ammoniaque et un sel de magnésie.

*b.* Lorsque la solution chlorhydrique contient du fer, on peut déterminer la présence de l'acide phosphorique par la simple addition de l'acétate de soude : celui-ci devra donner un précipité floconneux, blanc jaunâtre, de phosphate de fer.

On peut aussi précipiter toute la solution chlorhydrique par du sulfhydrate d'ammoniaque, laver le précipité, le délayer dans l'eau avec le filtre, et y faire passer un courant de gaz sulfureux ; celui-ci dissout tout le fer à l'état d'hyposulfite, et laisse à l'état insoluble les phosphates (et les oxalates terreux) ; on cherche l'acide phosphorique dans ce résidu en le traitant comme précédemment (*a*).

c. Un procédé, spécialement applicable à l'analyse des phosphates terreux, consiste à dissoudre ceux-ci dans l'acide nitrique et à ajouter de l'étain métallique à la liqueur; ce métal, en s'oxydant, fixe tout l'acide phosphorique. On évapore à siccité, puis on reprend par l'eau et l'on sépare par le filtre le phosphate d'étain insoluble. A l'aide du carbonate d'ammoniaque, on cherche ensuite les terres dans la liqueur filtrée (399).

d. Le procédé suivant, fondé sur l'emploi du nitrate acide de bismuth, permet de déterminer facilement et sûrement, la présence de l'acide phosphorique quand il est uni aux terres alcalines, au fer et à l'alumine.

Après avoir dissous la matière à analyser dans une quantité suffisante d'acide nitrique dilué, et avoir éliminé, s'il est nécessaire, l'acide sulfurique par le nitrate de baryte, et l'acide chlorhydrique par le nitrate d'argent, on fait passer dans la liqueur froide un courant d'hydrogène sulfuré afin de ramener le fer au minimum d'oxydation. Cette réduction est nécessaire, car si le fer était à l'état de sesquioxyde, le précipité de phosphate de bismuth en contiendrait toujours une certaine quantité, tandis qu'en présence du protoxyde la séparation de l'acide phosphorique est rigoureuse.

Quand le soufre provenant de la réduction du sesquioxyde de fer s'est bien aggloméré, on fait passer dans la liqueur un courant rapide d'acide carbonique, jusqu'à ce qu'un papier, imprégné d'acétate de plomb, et humecté, étant plongé dans l'atmosphère de la fiole ne se colore plus en brun ou en noir; par là, on parvient en peu de temps à expulser de la liqueur les dernières traces d'hydrogène sulfuré. Cela fait, il ne reste plus qu'à séparer le

soufre par le filtre, et à verser dans la liqueur froide la solution acide de nitrate de bismuth. Comme contrôle, on soumettra le précipité de bismuth au traitement indiqué ci-dessus (396, *d*) pour la recherche de l'acide phosphorique en présence de l'alumine (1).

La liqueur séparée du phosphate de bismuth ne contient plus que les bases; on en précipitera d'abord le fer et l'alumine comme à l'ordinaire (393), et on la soumettra ensuite au traitement décrit ci-après pour la recherche des métaux alcalino-terreux. (G. CHANCEL).

398. *Oxalates et fluorures.* — Pour découvrir l'acide oxalique, on prend une portion du précipité produit par le sulfhydrate d'ammoniaque, et après l'avoir bien desséché, on le calcine modérément. Si après la calcination il fait effervescence avec l'acide chlorhydrique, il contient un oxalate. Dans ce cas, il faut complètement dissoudre, dans l'acide chlorhydrique, le résidu de cette calcination, précipiter ensuite par le sulfhydrate d'ammoniaque et filtrer. La liqueur filtrée servira pour la recherche des terres alcalines; elle doit précipiter par le carbonate d'ammoniaque.

On peut également suivre une autre marche pour trouver les oxalates terreux : On met une petite quantité de la substance dans un tube fermé par un bout *a* (*fig. 114a*), et l'on y ajoute de l'acide sulfurique concentré et du peroxyde de manganèse. (Le peroxyde de manganèse doit avoir été bien débarrassé des carbonates terreux qu'il

(1) L'oxalate de bismuth, étant également insoluble dans l'acide nitrique faible, se précipitera avec le phosphate; il faut donc traiter le précipité de bismuth comme il est dit aux nos 406 et 412, si l'on a lieu de supposer la présence des oxalates dans la substance soumise à l'analyse.

c. Un procédé, spécialement applicable à l'analyse des phosphates terreux, consiste à dissoudre ceux-ci dans l'acide nitrique et à ajouter de l'étain métallique à la liqueur; ce métal, en s'oxydant, fixe tout l'acide phosphorique. On évapore à siccité, puis on reprend par l'eau et l'on sépare par le filtre le phosphate d'étain insoluble. A l'aide du carbonate d'ammoniaque, on cherche ensuite les terres dans la liqueur filtrée (399).

d. Le procédé suivant, fondé sur l'emploi du nitrate acide de bismuth, permet de déterminer facilement et sûrement, la présence de l'acide phosphorique quand il est uni aux terres alcalines, au fer et à l'alumine.

Après avoir dissous la matière à analyser dans une quantité suffisante d'acide nitrique dilué, et avoir éliminé, s'il est nécessaire, l'acide sulfurique par le nitrate de baryte, et l'acide chlorhydrique par le nitrate d'argent, on fait passer dans la liqueur froide un courant d'hydrogène sulfuré afin de ramener le fer au minimum d'oxydation. Cette réduction est nécessaire, car si le fer était à l'état de sesquioxyde, le précipité de phosphate de bismuth en contiendrait toujours une certaine quantité, tandis qu'en présence du protoxyde la séparation de l'acide phosphorique est rigoureuse.

Quand le soufre provenant de la réduction du sesquioxyde de fer s'est bien aggloméré, on fait passer dans la liqueur un courant rapide d'acide carbonique, jusqu'à ce qu'un papier, imprégné d'acétate de plomb, et humecté, étant plongé dans l'atmosphère de la fiole ne se colore plus en brun ou en noir; par là, on parvient en peu de temps à expulser de la liqueur les dernières traces d'hydrogène sulfuré. Cela fait, il ne reste plus qu'à séparer le

soufre par le filtre, et à verser dans la liqueur froide la solution acide de nitrate de bismuth. Comme contrôle, on soumettra le précipité de bismuth au traitement indiqué ci-dessus (396, *d*) pour la recherche de l'acide phosphorique en présence de l'alumine (1).

La liqueur séparée du phosphate de bismuth ne contient plus que les bases; on en précipitera d'abord le fer et l'alumine comme à l'ordinaire (393), et on la soumettra ensuite au traitement décrit ci-après pour la recherche des métaux alcalino-terreux. (G. CHANCEL).

398. *Oxalates et fluorures*. — Pour découvrir l'acide oxalique, on prend une portion du précipité produit par le sulfhydrate d'ammoniaque, et après l'avoir bien desséché, on le calcine modérément. Si après la calcination il fait effervescence avec l'acide chlorhydrique, il contient un oxalate. Dans ce cas, il faut complètement dissoudre, dans l'acide chlorhydrique, le résidu de cette calcination, précipiter ensuite par le sulfhydrate d'ammoniaque et filtrer. La liqueur filtrée servira pour la recherche des terres alcalines; elle doit précipiter par le carbonate d'ammoniaque.

On peut également suivre une autre marche pour trouver les oxalates terreux : On met une petite quantité de la substance dans un tube fermé par un bout *a* (*fig. 114a*), et l'on y ajoute de l'acide sulfurique concentré et du peroxyde de manganèse. (Le peroxyde de manganèse doit avoir été bien débarrassé des carbonates terreux qu'il

(1) L'oxalate de bismuth, étant également insoluble dans l'acide nitrique faible, se précipitera avec le phosphate; il faut donc traiter le précipité de bismuth comme il est dit aux nos 406 et 412, si l'on a lieu de supposer la présence des oxalates dans la substance soumise à l'analyse.

peut contenir, par des lavages avec de l'acide nitrique étendu d'eau.) Au tube contenant le mélange, on adapte

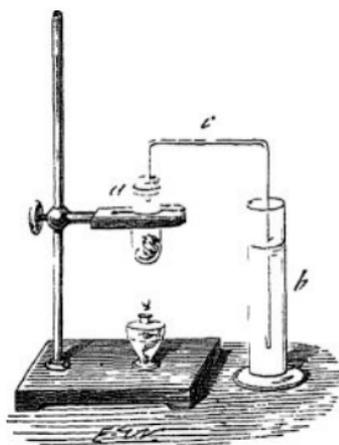


Fig. 114 a.

alors, à l'aide d'un bon bouchon de liège, un tube *c* deux fois recourbé à angle droit, et plongeant au fond d'une éprouvette *b* contenant de l'eau de chaux. Si la matière contient de l'acide oxalique, il se produira ainsi un dégagement d'acide carbonique, lequel formera dans l'eau de chaux un précipité blanc de carbonate.

Quant aux fluorures, on les découvre en mettant à profit l'action corrosive qu'exerce l'acide fluorhydrique sur le verre. A cet effet, on introduit, dans un creuset de platine, une petite quantité de la substance primitive, réduite en poudre très-fine, et on l'arrose avec de l'acide sulfurique concentré. On ferme le creuset avec une lame de verre recouverte de cire ou de vernis à la gomme laque dont on a entamé quelques parties avec la pointe d'une aiguille, de manière à mettre le verre à nu. On chauffe ensuite très-modérément le fond du creuset à l'aide d'une lampe à esprit-de-vin. Si la matière contient un fluorure, le verre sera corrodé plus ou moins profondément dans les parties non préservées par la cire ou le vernis du contact de l'acide fluorhydrique. Dans tous les cas, les fluorures, si la substance proposée en renferme, ont déjà dû être déterminés par les essais préliminaires.

## QUATRIÈME ET CINQUIÈME GROUPES.

Métaux dont les solutions ne précipitent ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfhydrate d'ammoniaque.

399. Les traitements successifs par l'hydrogène sulfuré, l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque, ont éliminé, de la liqueur primitive acidifiée, tous les métaux proprement dits et l'alumine. Cette liqueur ne peut alors plus contenir que la magnésie, les terres alcalines et les alcalis. Avant de la soumettre à de nouvelles recherches, il est bon d'examiner si elle contient encore des principes fixes. A cet effet, on en évapore quelques gouttes sur la lame de platine; si, après une forte calcination, il reste un résidu, il y a lieu de prendre en considération tous les métaux des deux derniers groupes.

Après avoir ajouté à la liqueur un grand excès d'acide chlorhydrique, il faut la porter à l'ébullition pour chasser les dernières traces d'hydrogène sulfuré, et la neutraliser ensuite par l'ammoniaque. On verse ensuite, dans la liqueur, du carbonate d'ammoniaque, tant qu'il se manifeste un précipité, puis on chauffe pendant quelque temps doucement et sans faire bouillir. De cette manière, la baryte, la strontiane ou la chaux, ou ces trois bases simultanément, sont précipitées à l'état de carbonates; la magnésie, au contraire, n'étant pas précipitée en présence d'une quantité suffisante de sels ammoniacaux, reste, avec les alcalis, en dissolution dans la liqueur.

## TRAITEMENT PAR LE CARBONATE D'AMMONIAQUE,

## EN PRÉSENCE DU CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE,

de la liqueur débarrassée de tous les métaux proprement dits par l'hydrogène sulfuré et par le sulfhydrate d'ammoniaque :

PRÉCIPITÉ.		DISSOLUTION.
Baryte . . . . .	} blanc, à l'état de carbonate.	Magnésie (1).
Strontiane . . . . .		Potasse.
Chaux . . . . .		Soude.
		Ammoniaque.

400. *Précipité produit par le carbonate d'ammoniaque.* — On recueille le précipité sur un filtre, et on le lave avec soin à l'eau chaude; les eaux de lavage, réunies à la liqueur filtrée, sont mises de côté pour servir à la recherche de la magnésie et des alcalis. Les lavages terminés, on traite le précipité sur le filtre par de l'acide chlorhydrique très-étendu qui le dissout avec effervescence, et l'on recueille la liqueur filtrée contenant, à l'état de chlorures, les métaux alcalino-terreux.

Dans une petite portion de cette liqueur, on verse une solution de gypse : s'il n'y a pas de précipité, même après quelque temps, on peut être assuré de l'absence de la baryte, ainsi que de la strontiane. La formation immédiate d'un précipité, par l'addition de la solution de gypse, indique, au contraire, la présence de la *baryte*, avec laquelle il peut aussi se trouver de la *strontiane*.

**Baryte.** — Les dissolutions des sels de baryte sont *immédiatement* précipitées par la solution de gypse. Pour

(1) La magnésie ne précipite par les carbonates alcalins qu'en l'absence des sels ammoniacaux.

s'assurer de la présence de la baryte, lorsque cette réaction s'est manifestée, on traite une autre portion de la liqueur par l'acide fluosilicique, et on l'agite fortement avec une baguette de verre; si la solution contient réellement de la baryte, il s'y produira, après quelque temps, un précipité blanc et cristallin de fluosilicate de baryte.

**Strontiane.** — Lorsque la solution de gypse ne produit aucun précipité, même après un certain temps, on peut être assuré de l'absence de la strontiane; si, au contraire, le précipité s'est formé immédiatement, on en peut conclure la présence de la baryte, qui peut en même temps être accompagnée de strontiane. D'ailleurs, toutes les fois que la solution de gypse donne un précipité, soit immédiatement, soit seulement après quelque temps, il y a lieu de chercher la strontiane par des expériences directes.

A cet effet, on évapore à sec une portion de la solution chlorhydrique du précipité produit par le carbonate d'ammoniaque, on met le résidu de l'évaporation en digestion avec de l'alcool absolu ou au moins à 95 centièmes, et l'on filtre, puis on évapore sur une lame de platine quelques gouttes de la liqueur filtrée. Si elle ne laisse pas de résidu, il n'y a pas lieu de pousser plus loin les recherches, car la matière ne renferme alors ni strontiane ni chaux. Dans le cas, au contraire, où l'on obtient un résidu, on divise la solution alcoolique en deux parts: on en chauffe une dans une petite capsule et on l'enflamme. Si la flamme se colore en cramoisi, elle indique la présence de la strontiane. Comme on pourrait confondre la flamme de la strontiane avec celle de la chaux,

il est bon de s'assurer que la dissolution alcoolique du chlorure, débarrassée de tout l'alcool par l'évaporation et reprise par l'eau, précipite, après quelque temps, par le sulfate de chaux, mais ne précipite pas par une solution de chromate de strontiane. Quand la flamme ne paraît pas rouge, ou que du moins on est en doute sur la nature de sa coloration, on évapore à sec la seconde moitié de la solution alcoolique, on dissout le résidu dans un peu d'eau, et on l'essaie avec la solution de gypse; s'il y a de la strontiane, il se forme alors, après quelque temps, un précipité blanc de sulfate de strontiane.

**Chaux.** — Lorsque les essais précédents n'ont fait découvrir ni baryte ni strontiane, on prend une autre portion de la solution chlorhydrique du précipité produit par le carbonate d'ammoniaque, et, après l'avoir rendue alcaline par l'ammoniaque, on y verse de l'acide oxalique. Si, dans ces circonstances, on obtient un précipité blanc, on peut être certain de la présence de la chaux.

Dans le cas où l'on a trouvé de la baryte ou de la strontiane dans le mélange, il faut d'abord éliminer ces bases en les précipitant par le sulfate de potasse ou l'acide sulfurique étendu, et n'ajouter qu'ensuite de l'acide oxalique à la liqueur filtrée, après l'avoir rendue alcaline par l'ammoniaque.

401. *Dissolution séparée du précipité.* — Avant de passer à la recherche de la magnésie et des alcalis qui peuvent être contenus dans la liqueur où le carbonate d'ammoniaque n'a pas produit de précipité, ou dans celle qu'on a séparée du précipité produit par ce réactif, il faut d'abord s'assurer que la totalité de la baryte, de la

strontiane et de la chaux a été éliminée. A cet effet, on prend deux petites portions de la liqueur, et l'on verse, dans l'une, du sulfate de potasse ou de l'acide sulfurique étendu, et dans l'autre, de l'oxalate d'ammoniaque. Lorsque ces deux réactifs ne produisent pas de précipité, on a la certitude d'avoir séparé, par le carbonate d'ammoniaque, toute la baryte, la strontiane et la chaux existant dans la liqueur. Dans le cas contraire, il est indispensable de traiter de nouveau la liqueur par le mélange d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque, et de la chauffer pendant quelque temps. Le précipité ayant été séparé par le filtre, on peut, en toute sécurité, procéder à la recherche de la magnésie et des alcalis dans la liqueur filtrée.

**Magnésie.** — On verse du phosphate de soude dans une portion de cette liqueur, et on l'agite fortement avec une baguette de verre. Si elle contient de la magnésie, il se formera, après quelque temps, un précipité blanc et cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien.

402. Il ne reste plus à déterminer que les *alcalis fixes* et l'*ammoniaque*. A part quelques silicates naturels ou artificiels, les sels alcalins fixes sont solubles dans l'eau, de sorte qu'on a rarement à les prendre en considération dans l'examen des substances insolubles dans ce liquide. Aussi, avant de continuer ces recherches, convient-il d'évaporer à siccité le reste de la liqueur dont une portion a servi à découvrir la magnésie (que cette base ait été trouvée ou non), et de la chauffer ensuite au rouge jusqu'à expulsion complète des sels ammoniacaux. Si l'on obtient un résidu fixe, il y a lieu d'y chercher la po-

tasse et la soude; dans le cas contraire, on n'a plus à s'occuper que de l'ammoniaque.

Le résidu de la calcination peut immédiatement servir à la recherche des alcalis fixes, s'il ne contient pas de magnésie; mais lorsqu'on a découvert cette base, il faut commencer par l'éliminer. A cet effet, on dissout le résidu dans l'eau, on le fait bouillir avec un léger excès d'eau de baryte pour précipiter toute la magnésie, puis on filtre. Pour enlever ensuite la baryte de la solution filtrée, on la traite par l'acide sulfurique dilué, ou bien on la mélange avec un excès d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque, et on la chauffe doucement pendant quelque temps; on filtre, et l'on évapore à siccité la liqueur filtrée pour éloigner les sels ammoniacaux; le résidu peut alors servir à la recherche des alcalis fixes.

On le dissout dans une très-petite quantité d'eau, on y ajoute de l'alcool, on chauffe le mélange à l'ébullition et on l'allume. Si alors la flamme est *violette*, cela dénote l'absence de la soude et la présence probable de la potasse; si, au contraire, la flamme est *jaune*, on en conclut la présence de la soude, qui peut être mélangée à de la potasse.

**Potasse.** — On évapore à siccité la liqueur alcoolique et l'on dissout une portion du résidu dans l'eau ou mieux, quand cela est possible, dans l'alcool. A une portion de cette solution, on ajoute alors un excès d'acide tartrique, et à l'autre, du bichlorure de platine, en agitant fortement avec une baguette de verre. Si la liqueur contient de la potasse, l'acide tartrique produira, après un temps plus ou moins long, un précipité blanc, cristallin et grenu

de bitartrate de potasse (crème de tartre); de même, le bichlorure de platine donnera un précipité jaune de chloroplatinate de potasse.

**Soude.** — On place sur le fil de platine une petite portion du résidu, et on la chauffe à l'extrémité du dard bleu du chalumeau; si la substance contient de la soude, la flamme s'élargira aussitôt considérablement, en se colorant en jaune intense.

Pour confirmer l'indication précédente, on verse dans la solution aqueuse du résidu, une solution d'antimoniate de potasse; ce réactif y produira un précipité blanc et cristallin d'antimoniate de soude. Ce précipité se forme immédiatement ou seulement après quelque temps, suivant que la solution est concentrée ou plus ou moins étendue; on accélère en général sa formation en agitant fortement la liqueur.

403. **Ammoniaque.** — L'ammoniaque ne peut évidemment pas être cherchée dans les liqueurs employées aux traitements précédents, puisqu'on l'y a introduite par les réactifs; il faut donc, pour découvrir cet alcali, avoir recours à la substance primitive, traitée ou non par les dissolvants.

On verse sur une partie de cette substance une solution concentrée de potasse caustique, et l'on chauffe. Cet essai se fait très-commodément dans un tube fermé par un bout; si la substance contient de l'ammoniaque, le gaz qui se dégage possède l'odeur caractéristique de cet alcali, bleuit le papier de tournesol humecté d'eau, et donne des vapeurs blanches à l'approche d'une baguette

de verre plongée dans l'acide chlorhydrique étendu.

Pour plus de certitude, il convient de mélanger le corps à essayer, non avec de la potasse, mais avec de l'hydrate de chaux et un peu d'eau, et de les broyer ensemble, car souvent la lessive de potasse caustique dégage par elle-même de l'ammoniaque, lorsqu'on la chauffe à l'ébullition.

404. *Contrôle au chalumeau.* — La strontiane, la chaux, la potasse et la soude, chauffées à l'extrémité du dard bleu, communiquent à la flamme des colorations particulières et quelquefois caractéristiques, dont nous avons déjà fait usage (352) pour la détermination de ces corps; cet essai est très-important et doit être fait avec soin.

Au chalumeau, le sulfate de *baryte* peut être distingué du sulfate de *strontiane* de la manière suivante: On fait fondre sur le fil de platine, dans la flamme extérieure, un peu de carbonate de soude avec une trace de peroxyde de manganèse, et l'on dissout ensuite dans la perle autant de sulfate qu'elle peut en dissoudre. Avec le sel de baryte, elle conserve sa couleur verte ou bleue par suite de la formation de manganate de baryte; mais avec le sulfate de strontiane, il ne se forme pas de manganate, et la perle devient par le refroidissement d'un gris foncé, et même brune ou brun verdâtre.

405. *Observations.* — Si la matière à examiner renferme du *ferrocyanure de potassium*, le fer n'est précipité ni par le sulfhydrate ni par le carbonate d'ammoniaque, et se trouve finalement dans la liqueur contenant la magnésie et les alcalis. On le reconnaît en ce que la liqueur brunit par la calcination. Dans ce cas, il faut calciner ce résidu assez longtemps pour détruire le cyanure de fer, re-

prendre par l'eau pour dissoudre les alcalis, et reprendre ensuite par l'acide chlorhydrique le résidu de carbure et d'oxyde de fer. La solution chlorhydrique donnera ensuite les réactions des sels de fer (393).

Lorsque le corps soumis à l'analyse est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide nitrique ou chlorhydrique, il faut, avant de chercher les métaux alcalins et la magnésie, mettre en réserve une portion de la liqueur, afin d'y découvrir l'acide phosphorique ou l'acide oxalique qui peuvent s'y trouver.

b. Recherche des acides.

406. *Emploi des réactifs généraux.* — Avant de se livrer à la recherche des acides, il faut se rappeler l'ensemble des résultats fournis par les essais précédents. Certains acides doivent déjà se découvrir dans les essais préliminaires ; ceux-ci, en général, ne peuvent laisser aucun doute sur la présence des *nitrates*, des *chlorates*, des *arsénites*, des *arséniates*, des *sulfates* et des *sulfures*. D'un autre côté, en cherchant les métaux, on trouve aussi les *chromates*, les *arsénites*, les *arséniates*, les *phosphates*, etc.

Il importe également de ne pas perdre de vue que la présence de certaines bases peut exclure celle de certains acides. Si, par exemple, on a découvert du baryum dans une matière soluble dans l'eau ou dans les acides, cette matière ne peut pas contenir de sulfate ; si l'on y a trouvé de l'argent, elle ne peut pas contenir de chlorure, etc.

Lorsqu'il s'agit d'une matière soluble dans l'eau, il faut, comme dans la recherche des métaux, examiner si la solution rougit ou bleuit le tournesol. Il est à remar-

quer qu'une liqueur ne renferme pas un acide libre (ou un sel acide), ni un alcali libre (ou un sel basique) par cela seul qu'elle rougit le tournesol bleu, ou qu'elle ramène au bleu le tournesol rougi par les acides (1).

Certaines solutions neutres ou alcalines sont précipitées par l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique : la *silice* précipite à l'état gélatineux, surtout par la concentration ; l'*acide borique* se dépose en paillettes blanches, seulement dans les liquides concentrés. Quelques *oxydes* et *sulfures*, solubles dans la potasse, quelques *cyanures* et *chlorures* dissous par le cyanure de potassium, se précipitent aussi par les acides (372).

Enfin, lorsqu'on dissout, dans un acide, la matière à analyser, il faut, comme nous l'avons déjà dit, faire attention s'il se dégage des gaz, et notamment de l'*acide carbonique* ou *sulfhydrique* (361).

On a vu que les réactifs employés pour la recherche

(1) Un grand nombre de sels réputés neutres (sels de cuivre, de zinc, d'alumine, etc.) rougissent le tournesol à la manière des acides. Cette réaction s'observe particulièrement avec les sels métalliques qui ont une tendance à former des sous-sels. Si, par exemple, on met du sulfate de cuivre neutre en présence du tournesol, celui-ci rougit, c'est-à-dire que l'acide colorant dont il se compose devient libre, tandis que l'alcali, avec lequel cet acide avait été combiné, s'unit à une quantité correspondante d'acide sulfurique : il se produit donc ainsi du sous-sulfate de cuivre, du sulfate à base d'alcali, et l'acide rouge du tournesol devient libre.

Il existe aussi un certain nombre de sels réputés neutres (chromate de potasse, phosphate de soude, etc.) dont la solution ramène au bleu le tournesol rouge. Ce caractère appartient aux sels neutres qui passent aisément à l'état de sur-sels ou sels acides. Si, par exemple, on met du chromate de potasse neutre en présence du tournesol rouge, celui-ci bleuit, parce que l'acide colorant dont il se compose, se combine avec une partie de l'alcali en formant un sel bleu, et que le chromate neutre de potasse passe alors à l'état de bichromate.

des bases se divisent en réactifs généraux, servant à reconnaître des groupes, et en réactifs spéciaux dont le but est de signaler la présence de chaque métal en particulier. Dans la recherche des acides, la délimitation des groupes est moins facile.

On peut d'abord diviser les acides en deux grandes classes, en *acides minéraux* et en *acides organiques*, en se fondant sur la manière dont ces acides ou leurs sels se comportent à une température élevée. Les acides organiques se décomposent, en général, en abandonnant du charbon, lorsqu'on les chauffe au rouge dans un tube fermé par un bout ou dans une petite cuiller de fer ; la plupart des alcalis et des autres matières organiques se comportent de même.

Cependant, comme quelques substances organiques se volatilisent par la chaleur et peuvent ainsi se soustraire à son action, il peut être nécessaire, pour les découvrir, de compléter l'essai précédent par l'examen des produits de la combustion de ces substances par l'oxyde de cuivre.

Avant de faire ce nouvel essai, il faut s'assurer que la matière proposée ne fait pas effervescence avec les acides, et ne contient, par conséquent, point de carbonates ; on examine alors si le résidu provenant de la décomposition de la matière dégage de l'acide carbonique au contact des acides, car les sels des acides organiques à base d'alcalis ou de terres alcalines, passent à l'état de carbonates par l'action de la chaleur rouge.

On mélange ensuite intimement une petite quantité de la matière avec de l'oxyde de cuivre, provenant de la décomposition du nitrate ; ce mélange est intro-

duit dans un tube *a* (fig. 115) assez étroit, fermé par un bout. Après avoir recouvert la matière d'une couche

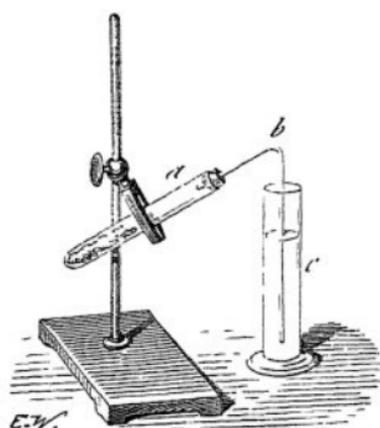


Fig. 115.

d'oxyde de cuivre d'une épaisseur de 2 à 3 centimètres, on fixe au tube un bouchon portant un autre tube *b* recourbé et plongeant dans une éprouvette *c* remplie d'eau de chaux. L'appareil étant disposé, on chauffe avec la flamme d'une lampe à alcool, d'abord la portion du tube contenant l'oxyde de cuivre

pur, puis, quand celle-ci est rouge, l'extrémité où se trouve le mélange. Toutes les matières organiques, calcinées avec l'oxyde de cuivre, se décomposent en eau et en acide carbonique : si donc la substance proposée contient un acide organique, il se dégagera, dans cet essai, de l'acide carbonique reconnaissable au précipité blanc qu'il produira dans l'eau de chaux ; si la quantité d'acide carbonique ainsi dégagée est suffisante, le précipité blanc pourra se redissoudre par suite de la formation du bicarbonate de chaux, mais il reparaitra par l'ébullition de la liqueur.

En résumé, les acides organiques sont caractérisés : par le dépôt de charbon qu'on obtient en les calcinant ; par le dégagement d'acide carbonique qu'on observe en humectant d'acide chlorhydrique le résidu de la calcination de leurs sels (l'absence des carbonates ayant été préalablement reconnue) ; par le dégagement d'acide carbonique auquel ils donnent naissance, eux

ou leurs sels, par la calcination avec l'oxyde de cuivre.

Lorsque l'on ne constate aucun de ces effets, on peut être assuré de l'absence de tout acide organique dans la matière proposée ; elle ne contient alors que des acides minéraux. Nous n'avons d'ailleurs pris en considération, dans la méthode générale, qu'un très-petit nombre d'acides organiques que nous avons confondus avec les acides minéraux.

Les réactifs généraux, servant à grouper ces acides, sont : l'*acétate de baryte* (ou le chlorure de baryum) et le *nitrate d'argent*. Certains acides sont précipités par l'acétate de baryte dans une liqueur neutre ; d'autres acides, qui ne précipitent pas par cet agent, sont précipités par le nitrate d'argent ; d'autres enfin ne sont précipités ni par les sels de baryte, ni par les sels d'argent. De là trois groupes, comme l'indique le tableau suivant :

ACIDES.		
PREMIER GROUPE. Acides qui sont précipités par l'ACÉTATE DE BARYTE dans une liqueur neutre.	DEUXIÈME GROUPE. Acides qui ne sont pas précipités par l'acétate de baryte, mais qui sont précipités par le NITRATE D'ARGENT.	TROISIÈME GROUPE. Acides qui ne sont précipités ni par l'acétate de baryte, ni par le nitrate d'argent.
Acide arsénieux. — arsénique. — chromique. — — sulfurique. — phosphorique. — borique. — fluorhydrique — — carbonique. — silicique. — — oxalique.	Acide chlorhydrique. — bromhydrique. — iodhydrique. — sulfhydrique. — — cyanhydrique. — acétique. — formique.	Acide nitrique. — chlorique.

Il est à remarquer que, pour caractériser les acides du premier groupe, il est indispensable d'opérer sur une liqueur neutre, car si elle était acide, les sulfates seuls seraient précipités. La même condition est à observer dans la recherche des acides du troisième groupe ; ceux-ci d'ailleurs se reconnaissent déjà, dans les essais préliminaires, à la déflagration qu'ils produisent sur les charbons incandescents.

406 a. Lorsque la substance à analyser ne contient aucun corps faisant partie des trois premiers groupes des métaux, on peut immédiatement précipiter par l'acétate de baryte la portion de la liqueur primitive destinée à la recherche des acides, après l'avoir exactement neutralisée par l'ammoniaque si elle est acide, ou par l'acide acétique si elle est alcaline. Dans le cas contraire, on la traite d'abord par l'hydrogène sulfuré, et, après avoir séparé le précipité (qui peut servir pour la recherche des acides de l'arsenic), on précipite la liqueur filtrée par l'ammoniaque, et au besoin par le sulfhydrate d'ammoniaque, pour précipiter tous les métaux du troisième groupe. Le nouveau précipité contient de l'oxyde de chrome dans le cas de la présence d'un chromate.

Lorsque la liqueur filtrée n'a été traitée que par l'hydrogène sulfuré, il suffit de la maintenir en ébullition pendant quelque temps pour chasser tout ce gaz ; mais si elle a aussi été précipitée par le sulfhydrate d'ammoniaque, il faut la faire bouillir avec de l'hydrate de bismuth qui décompose tout le sulfhydrate en se transformant en sulfure. On précipite ensuite la liqueur par l'acétate de baryte, on recueille le précipité sur un filtre,

on le lave à l'eau bouillante et l'on met de côté la liqueur filtrée pour la recherche des acides du deuxième groupe.

PREMIER GROUPE.

Acides qui sont précipités de leurs solutions neutres par l'acétate de baryte.

**407. Acide de l'arsenic.** — On a vu, dans la recherche des métaux, que lorsqu'une liqueur acidifiée contient des arsénites et des arséniates, l'hydrogène sulfuré décompose les acides de l'arsenic et précipite des sulfures d'arsenic, qu'on reconnaît en suivant la marche indiquée plus haut (379, 380, 381, 382).

**Acide chromique.** — La présence des chromates, dans une substance, est en général accusée par la couleur jaune ou rouge de la solution. L'hydrogène sulfuré transformant l'acide chromique  $\text{CrO}_3$  en oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , la solution prend par cet agent une teinte vert-émeraude, et alors on trouve de l'oxyde de chrome parmi les bases du troisième groupe (393). Pour reconnaître si le précipité produit par le sulfhydrate d'ammoniaque renferme de l'oxyde de chrome, on le mélange avec du bi-oxyde de plomb et de la potasse caustique, on chauffe le mélange et l'on filtre; alors la liqueur filtrée présente une teinte jaune, et par la sursaturation avec l'acide acétique, donne un précipité jaune de chromate de plomb.

Lorsqu'une solution contient un chromate, on peut immédiatement s'assurer de la présence de ce corps par les réactions suivantes : à une portion de la liqueur pri-

mitive, on ajoute du nitrate d'argent; celui-ci produira un précipité pourpre foncé de chromate d'argent, soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque. Dans une autre portion on verse de l'acétate de plomb: celui-ci donnera un précipité jaune soluble dans la potasse caustique, peu soluble dans l'acide nitrique dilué.

Lorsque les réactions précédentes ne peuvent pas être mises en évidence, on ajoute à la liqueur primitive de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, et l'on chauffe ce mélange. Si la solution contient un chromate, elle deviendra verte, et, après avoir été sursaturée par l'ammoniaque, elle donnera un précipité d'oxyde de chrome, sur lequel on fait les essais indiqués précédemment.

408. On traite par l'acide chlorhydrique dilué une partie du précipité produit par l'acétate de baryte, dans la liqueur neutre, débarrassée préalablement de tous les corps qui précipitent par l'hydrogène sulfuré, l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque; à l'aide du filtre, on sépare le résidu de la partie dissoute.

**Acide sulfurique.** — Parmi les acides, l'acide sulfurique est le seul qui forme avec la baryte un sel insoluble dans les liqueurs acides; on peut donc regarder comme certaine la présence des sulfates quand le précipité produit par l'acétate de baryte ne se dissout pas, ou laisse un résidu insoluble, par le traitement à l'acide chlorhydrique dilué.

On peut immédiatement démontrer la présence de l'acide sulfurique dans une liqueur, en la mélangeant avec de l'acide chlorhydrique et du chlorure de baryum; ce réactif déterminera la formation d'un précipité blanc.

Dans les essais préliminaires, on reconnaît aussi les sulfates à la masse hépatique qu'ils produisent sur le charbon avec le carbonate de soude.

409. Si le précipité produit par l'acétate de baryte se dissout en partie ou en totalité dans l'acide chlorhydrique, il faut prendre en considération tous les autres acides du premier groupe. On reconnaît que le précipité s'est dissous en partie, en jetant le mélange sur un filtre, et en ajoutant un excès d'ammoniaque à la liqueur filtrée: la partie du précipité dissoute dans l'acide chlorhydrique viendra alors se précipiter.

**Acide phosphorique.** — La recherche de cet acide est fondée sur l'insolubilité du phosphate de bismuth,  $\text{BiO}^3, \text{PO}^5$ , dans l'acide nitrique dilué. Après avoir bien lavé le précipité produit par l'acétate de baryte, on en dissout une portion dans une quantité suffisante d'acide nitrique, on ajoute de l'eau, puis la solution acide de nitrate de bismuth, et on fait bouillir. Il se forme ainsi un précipité cristallin, très-dense, de phosphate de bismuth, dans lequel il est facile de mettre l'acide phosphorique en évidence par le moyen qui a été indiqué précédemment (396, *d*).

Ce procédé s'applique à la recherche de l'acide phosphorique dans toute solution, acidifiée par l'acide nitrique, de laquelle on a éliminé par l'hydrogène sulfuré les métaux des deux premiers groupes, car le fer ne peut s'y trouver alors qu'au minimum d'oxydation (voy. plus haut, n° 397, *d*, pour les détails). Si la liqueur contenait des sulfates et des chlorures, il faudrait préalablement éliminer l'acide sulfurique par le nitrate de

baryte, et l'acide chlorhydrique par le nitrate d'argent.  
(G. CHANCEL.)

Lorsqu'une liqueur ne contient que des métaux alcalins, on y ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque et du sulfate de magnésie, puis un excès d'ammoniaque caustique; l'acide phosphorique produira, après quelque temps surtout, par l'agitation du mélange, un précipité blanc et cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien.

Un autre procédé, qui convient particulièrement pour rechercher l'acide phosphorique en présence des terres alcalines (baryte, strontiane, chaux et magnésie), consiste à dissoudre la substance proposée dans l'acide nitrique, à verser dans la solution du nitrate d'argent, et à la saturer ensuite par du carbonate d'argent. Tout l'acide phosphorique se précipite ainsi à l'état de phosphate triargentique. Pour s'assurer de la présence de cet acide, il faut recueillir le précipité sur un filtre, le laver, le redissoudre dans l'acide nitrique, et, après avoir éliminé l'argent par un excès d'acide chlorhydrique, saturer la solution par l'ammoniaque, et ajouter du sulfate de magnésie.  
(G. CHANCEL.)

410. Pour découvrir l'acide borique et l'acide fluorhydrique on a recours à la matière primitive.

**Acide borique.** — On ajoute de l'acide sulfurique concentré et de l'alcool à une portion de la matière primitive finement pulvérisée; on chauffe légèrement et l'on enflamme l'alcool. La flamme est colorée en vert dans le cas des borates.

Quand une liqueur ne contient pas des acides organiques, on peut, dans quelques cas, mettre l'acide bo-

rique en évidence, en concentrant la solution par l'évaporation et ajoutant de l'acide sulfurique; l'acide borique se précipite alors sous la forme de paillettes cristallines.

**Acide fluorhydrique.** — On mélange, dans un creuset de platine, avec de l'acide sulfurique, une portion de la matière primitive, ou du précipité produit par l'acétate de baryte. Si ce précipité contient des fluorures, il se dégagera, par une douce chaleur, de l'acide fluorhydrique qui corrodera le verre (398). Cet essai peut également se faire sur la matière primitive réduite en poudre impalpable.

**411. Acide carbonique.** — Dans le cas des carbonates, le précipité produit par l'acétate de baryte se dissout avec effervescence dans l'acide chlorhydrique. Cette effervescence se manifeste aussi quand on dissout la matière primitive dans un acide. Il se dégage alors un gaz incolore et sans odeur, qui trouble l'eau de chaux.

**Acide silicique.** — La silice se découvre déjà par l'addition de l'acide chlorhydrique à la matière à analyser; elle se sépare alors à l'état de gelée, surtout par la concentration. Il n'y a que les silicates à excès d'alcali qui soient solubles dans l'eau. Ceux qu'on a fait fondre avec un carbonate alcalin (363), séparent la silice en gelée par l'addition de l'acide chlorhydrique.

La présence de la silice se reconnaît aussi au chalumeau avec le sel de phosphore (355).

**412. Acide oxalique.** — Lorsqu'on ne s'est pas assuré

de l'absence de tous les acides organiques, en soumettant la matière aux essais décrits (406) et qu'on a seulement constaté qu'elle ne charbonne pas par la calcination, elle peut néanmoins contenir de l'acide oxalique. Cet acide se trouve alors dans le précipité produit par l'acétate de baryte. Si ce précipité ne contient pas de carbonate, et si, par conséquent, il se dissout sans effervescence dans l'acide chlorhydrique, on en calcine une portion, et, après la calcination, on traite le résidu par un acide; dans le cas d'un oxalate, il se dissoudra alors avec effervescence.

Lorsque le précipité contient du carbonate avant la calcination, on reconnaît l'acide oxalique en chauffant le précipité dans un petit ballon avec de l'acide sulfurique concentré, et recueillant le gaz qui se dégage. On agite ce gaz avec une dissolution de potasse caustique, qui absorbe tout l'acide carbonique; s'il reste alors un gaz insoluble dans la potasse et brûlant avec une flamme bleue, ce gaz ne peut être que de l'oxyde de carbone, provenant de la décomposition de l'acide oxalique.

Lorsque la matière renferme un oxalate terreux, la présence de l'acide oxalique se découvre déjà dans la recherche des bases (398).

#### DEUXIÈME GROUPE.

Acides qui ne précipitent pas par l'acétate de baryte, mais qui sont précipités par le nitrate d'argent.

413. On ajoute une goutte de nitrate d'argent à une petite portion de la liqueur, séparée du précipité produit par l'acétate de baryte; s'il ne se forme pas de préci-

pité, on peut regarder comme certaine l'absence de tous les acides minéraux du second groupe, ainsi que celle de l'acide cyanhydrique et même de l'acide acétique si la liqueur n'est pas trop étendue. Si un précipité se manifeste, on ajoute un léger excès de nitrate d'argent au reste de la liqueur, préalablement acidifiée par l'acide nitrique, et l'on agite fortement jusqu'à ce que le précipité se soit bien déposé et que la liqueur surnageante soit parfaitement limpide ; puis on décante.

**Acide sulfhydrique.** — Pour reconnaître, dans une solution, l'acide sulfhydrique, ou les sulfures alcalins ou alcalino-terreux, il faut avoir recours à une portion de la liqueur primitive de réserve. On examine si, par l'addition d'acide chlorhydrique ou sulfurique dilué, cette liqueur laisse dégager un gaz doué de l'odeur d'œufs pourris et brunissant une bande de papier imbibée d'acétate de plomb.

Les essais préliminaires au chalumeau permettent aussi de découvrir certains sulfures (350).

Lorsqu'on traite les sulfures par l'acide nitrique ou l'eau régale, on les convertit en sulfates avec dégagement de vapeurs rutilantes, et souvent avec dépôt de soufre. On examine au chalumeau la nature de ce dépôt.

414. On met le précipité produit par le nitrate d'argent en digestion avec de l'ammoniaque caustique, et, s'il laisse un résidu, on sépare celui-ci par le filtre ou par décantation.

**Acide iodhydrique.** — L'iodure d'argent est jaune et très-peu soluble dans l'ammoniaque; si cet iodure fait

partie du précipité argentique, il restera un résidu dans le traitement par l'ammoniaque. Pour s'assurer de sa présence, on ajoute une ou deux gouttes d'eau chlorée à une petite portion de la liqueur qui n'a pas été précipitée par le nitrate d'argent, et on la mélange ensuite avec une solution d'amidon. Si elle contient un iodure, il se produira une belle couleur bleue; cette coloration sera détruite par un excès d'eau chlorée.

**Acide bromhydrique.** — Le bromure d'argent est soluble dans l'ammoniaque, mais sa dissolution s'effectue plus difficilement que celle du chlorure. Dans le cas de l'acide bromhydrique, la liqueur ammoniacale, saturée par l'acide nitrique, donnera lieu à un précipité blanc, qu'il ne faut pas confondre avec le chlorure d'argent qui se comporte d'une manière semblable. Pour mettre en évidence la présence du brome, on traite, par l'eau chlorée, une portion de la liqueur qui n'a pas été précipitée par le nitrate d'argent: si elle contient un bromure, elle se colorera en brun. Lorsque la coloration brune produite par l'eau chlorée est peu intense, il faut agiter la liqueur avec une petite quantité d'éther; ce liquide se colorera fortement en jaune en s'emparant de tout le brome.

**Acide chlorhydrique.** — On sursature, par l'acide nitrique, la dissolution ammoniacale du précipité argentique; dans le cas d'un chlorure, on obtiendra ainsi un précipité blanc cailleboté, car le chlorure d'argent est très-soluble dans l'ammoniaque. Cependant il ne faut pas perdre de vue que ce précipité peut être mélangé avec du bromure et même avec une petite quantité d'iodure.

Pour démontrer la présence simultanée d'un chlorure et d'un bromure dans une dissolution, on commence par chercher le brome en faisant les essais précédents; pour reconnaître si elle contient un chlorure, on distille ensuite une petite quantité de la substance primitive avec de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse. Le produit de la distillation, toujours coloré en rouge, soit par du brome libre, soit par de l'oxychlorure de chrome étant sursaturé par l'ammoniaque, conservera une teinte jaune intense. seulement dans le cas de la présence d'un chlorure, car la liqueur tient alors en dissolution du chromate d'ammoniaque.

415. Parmi les acides organiques dont les sels ne charbonnent pas par la calcination, il y a lieu de rattacher aux acides minéraux du deuxième groupe, l'acide cyanhydrique, l'acide acétique et l'acide formique.

**Acide cyanhydrique.** — On traite la matière primitive par l'acide sulfurique concentré, et l'on observe s'il se dégage de l'acide cyanhydrique, reconnaissable à l'odeur d'amandes amères. Pour plus de certitude, on calcine, dans un petit tube fermé par un bout, une portion du précipité formé par le nitrate d'argent dans la solution acide de la matière, et l'on examine s'il se dégage du cyanogène, brûlant avec une flamme pourpre.

Lorsqu'une liqueur contient des cyanures alcalins et qu'on la mélange avec une solution de sulfate ferroso-ferrique, il se forme un précipité de bleu de Prusse. Cette réaction est caractéristique, mais il ne faut pas oublier qu'elle ne se produit pas avec le cyanure de mer-

cure. Ce sel exige un examen tout spécial, car il n'est même pas précipité par le nitrate d'argent. Pour le reconnaître, il est nécessaire de le soumettre à la calcination et de voir s'il se dégage du cyanogène; on peut aussi en séparer d'abord le mercure (325).

**Acide acétique.** — L'acétate d'argent n'étant pas insoluble dans l'eau, le nitrate d'argent ne précipite que les dissolutions concentrées des acétates. Pour reconnaître cet acide, on chauffe la matière primitive, dans une petite cornue munie d'un récipient, avec de l'acide sulfurique dilué : l'acide acétique se dégage ainsi et se reconnaît déjà à son odeur. On met le produit distillé en digestion avec un excès de litharge, et l'on examine s'il se produit du sous-acétate de plomb soluble, ramenant au bleu le tournesol rougi par un acide.

Dans une portion de la liqueur débarrassée de tous les corps appartenant aux trois premiers groupes des métaux, on verse du perchlorure de fer ; si elle contient de l'acide acétique, il se produira une coloration rouge foncé, et, après une ébullition prolongée, un précipité brun rougeâtre.

Les acétates sont aussi caractérisés par l'odeur suave de l'éther acétique, qu'on produit en les chauffant avec de l'alcool et de l'acide sulfurique.

**Acide formique.** — Le perchlorure de fer se comporte avec les formiates de la même manière qu'avec les acétates. Mais l'acide formique, obtenu par la distillation de la matière avec l'acide sulfurique dilué, ne donne point, par la digestion avec l'oxyde de plomb, un sel

basique ramenant au bleu le papier rouge de tour-  
nesol.

Pour reconnaître l'acide formique en présence de l'a-  
cide acétique, on ajoute du bichlorure de mercure à la  
liqueur préalablement étendue, et on la porte à l'ébul-  
lition ; si elle contient un formiate, il se produira un  
précipité gris de mercure métallique, accompagné d'un  
dégagement d'acide carbonique.

#### TROISIÈME GROUPE.

Acides qui ne précipitent ni par l'acétate de baryte ni par le nitrate  
d'argent.

416. Les essais préliminaires accusent immédiatement  
la présence des *nitrites* et des *chlorates* : car ces sels jetés  
sur un charbon rouge, produisent une déflagration et  
activent la combustion. Chauffés dans un petit tube fermé  
par un bout, la plupart d'entre ces sels dégagent du gaz  
oxygène qui enflamme une allumette présentant quel-  
ques points en ignition.

**Acide nitrique.** — Pour reconnaître la présence des  
nitrites, on chauffe une portion de la matière avec de  
l'acide sulfurique dans une petite cornue munie d'un ré-  
cipient : si le produit distillé contient de l'acide nitrique,  
il décolorera facilement une solution d'indigo.

Une autre portion de la matière primitive est chauffée  
dans un tube fermé par un bout avec des rognures de  
cuivre et de l'acide sulfurique concentré ; on adapte au  
tube, à l'aide d'un bouchon, un autre tube recourbé qui  
se rend dans une éprouvette contenant une dissolution

de protosulfate de fer ; dans le cas d'un nitrate, il se dégagera des vapeurs nitreuses qui bruniront la solution du sel de fer.

Les nitrates qui ne sont pas mélangés avec des chlorures ou des chlorates, donnent, par la calcination, un résidu dont la dissolution aiguisée d'acide nitrique ne précipite pas les sels d'argent.

**Acide chlorique.** — Pour reconnaître les chlorates en présence des nitrates, on commence par précipiter les chlorures, s'il y en a, par un excès de nitrate d'argent, on décante la liqueur limpide et l'on ajoute un excès de potasse parfaitement pure, puis on filtre. On évapore à siccité la liqueur filtrée dans une petite capsule de porcelaine et l'on calcine fortement le résidu. Si la liqueur contient un chlorate, la dissolution de ce résidu donnera, par le nitrate d'argent, un précipité blanc caillebotté de chlorure.

# CINQUIÈME PARTIE

## ANALYSES SPÉCIALES.

417. Nous avons réuni, dans cette partie, un certain nombre de cas spéciaux, dans lesquels la méthode générale, précédemment décrite, est à simplifier ou à modifier. On y trouvera également quelques indications sur la manière de procéder dans l'examen des matières végétales et animales.

Voici les sujets auxquels nous avons consacré des chapitres particuliers :

I. Détermination d'un sel.

II. Essai des eaux potables et analyse des eaux minérales.

III. Analyse des mélanges gazeux.

IV. Recherche toxicologique de l'arsenic.

V. Analyse des matières végétales, comprenant : l'extraction et l'analyse immédiate des matières végétales ; les caractères de quelques principes végétaux ; la recherche des alcalis organiques dans les cas d'empoisonnement ; l'essai du sulfate de quinine ; l'essai des farines et du pain ; l'essai des huiles grasses.

VI. Analyse des matières animales. On y expose : Les caractères des principales substances animales ; la mar-

che de l'analyse qualitative des sécrétions animales; l'analyse qualitative de l'urine; l'analyse des calculs et des concrétions animales; l'essai des taches de sang.

## I

### DÉTERMINATION D'UN SEL.

418. Lorsqu'il s'agit de déterminer la nature d'un sel simple, il est inutile d'exécuter toutes les opérations nécessitées par l'analyse d'un mélange complexe, et telles qu'elles se suivent dans la méthode générale, exposée précédemment; on arrive bien plus aisément au but à l'aide d'un petit nombre d'essais que nous allons faire connaître.

Pour plus de facilité, nous distinguerons les sels en trois catégories, suivant leur solubilité, savoir en :

- A. Sels solubles dans l'eau;
- B. Sels insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides;
- C. Sels insolubles dans l'eau et les acides.

Avant de dissoudre le sel proposé, il convient de le soumettre à quelques essais au chalumeau, en chauffant une petite quantité sur la lame de platine et dans un tube fermé par un bout, afin d'apprendre ainsi s'il est de nature organique ou minérale, s'il contient de l'eau de cristallisation, etc.

Le sel étant dissous, on fait trois parts de la solution : l'une pour la recherche de la base, l'autre pour la recherche de l'acide, la troisième pour servir de réserve.

Quand on a fini ces recherches, il faut toujours con-

firmer les résultats, en faisant sur le sel proposé les réactions indiquées dans la troisième partie.

### A. Sels solubles dans l'eau.

#### Recherche de la base.

419. La recherche de la base conduit également à la détermination des acides arsénieux, arsénique et chromique, ainsi qu'à celle des acides carbonique, sulfhydrique et silicique, lorsqu'on acidifie la liqueur.

Les essais sont à faire dans l'ordre suivant :

PREMIER ESSAI. — On aiguise la liqueur de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

*S'il ne se produit pas de précipité, on passe au deuxième essai.*

*S'il se produit un précipité blanc, celui-ci peut être dû à de l'argent, à du mercure au minimum ou à du plomb. Pour distinguer ces trois bases, on verse de l'ammoniaque sur le précipité :*

Le précipité se dissout. . . . . ARGENT.

Le précipité ne se dissout pas :

Il devient noir.....	}	MERCURE
Il reste blanc.....		(au minimum).
		PLOMB

(Il est à remarquer qu'un silicate alcalin précipitera aussi, par l'acide chlorhydrique, de la silice gélatineuse. Voy. la recherche de l'acide.)

DEUXIÈME ESSAI. — On ajoute de l'hydrogène sulfuré à la liqueur acidulée.

*S'il ne se produit pas de précipité, on passe au troisième essai.*

*S'il se produit un précipité, celui-ci peut contenir de l'or, du platine, de l'arsenic, de l'étain, de l'antimoine, du mercure (au maximum), du bismuth, du cuivre ou du cadmium. Pour trouver quel est celui d'entre ces métaux qui est contenu dans le sel proposé, on recueille le précipité et on le traite par le sulfhydrate d'ammoniaque chargé de soufre :*

(a) *Le précipité se dissout dans le sulfhydrate d'ammoniaque.*

Il est *noir* :

La solution primitive du sel précipite en brun par le protosulfate de fer.....	}	OR.
La solution primitive du sel ne précipite pas en brun par le protosulfate de fer, mais elle précipite en jaune par le chlorure de potassium.....		

Il est *brun* :

La solution primitive du sel précipite en blanc par le bichlorure de mercure .....	}	ÉTAIN (au minimum).

Il est *jaune* :

Il se dissout dans l'acide chlorhydrique, et laisse un précipité fixe par la calcination sur un fragment de porcelaine.....	}	ÉTAIN (au maximum).
Il est presque insoluble dans l'acide chlorhydrique ; il se dissout aisément dans l'ammoniaque, et se volatilise entièrement par la calcination sur un fragment de porcelaine .....		

Il est *orangé* :

Il se dissout dans l'acide chlorhydrique.....	ANTIMOINE.
---	------------

(b) *Le précipité ne se dissout pas dans le sulfhydrate d'ammoniaque.*

Il est *noir ou brun* :

Il ne se dissout pas dans l'acide nitrique concentré et bouillant, mais il se dissout aisément dans l'eau régale.....	}	MERCURE (au maximum).

Il se dissout aisément dans l'acide nitrique concentré et bouillant ; la dissolution précipite en blanc par un excès d'ammoniaque.....	}	BISMUTH.
Il se dissout aisément dans l'acide nitrique concentré et bouillant ; un excès d'ammoniaque rend la liqueur d'un beau bleu.....		
Il est <i>jaune</i> . . . . .		CADMIUM.

TROISIÈME ESSAI. — On neutralise la liqueur par de l'ammoniaque, et l'on y ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque.

*S'il ne se produit pas de précipité*, on passe au quatrième essai.

*S'il se produit un précipité*, la base du sel proposé peut être du fer, du nickel, du cobalt, du manganèse, du zinc, de l'alumine, ou du chrome. Suivant que le précipité est ou n'est pas noir, on procède de la manière suivante :

(a) *Le précipité est noir*. On le traite par l'acide chlorhydrique dilué.

Il se dissout aisément :

La dissolution donne un beau précipité bleu avec le ferricyanure de potassium rouge.....	}	FER.
Il ne se dissout pas :		

Au chalumeau, une parcelle du précipité donne, avec le borax, un verre transparent coloré en beau bleu .....	}	COBALT.
Au chalumeau, une parcelle du précipité donne, avec le borax, un verre jaune à chaud, et presque incolore à froid.....		

Au chalumeau, une parcelle du précipité donne, avec le borax, un verre jaune à chaud, et presque incolore à froid.....	}	NICKEL.

(b) *Le précipité n'est pas noir*. On examine le verre que la substance primitive donne au chalumeau avec le borax.

Le verre est coloré :

En violet ; une parcelle du sel étant chauffée sur la lame de platine avec du carbonate de soude donne une masse verte.....	}	MANGANÈSE.

En vert-émeraude ; le précipité produit par le sulfhydrate d'ammoniaque étant chauffé avec de la potasse caustique et du peroxyde de plomb puce, donne une liqueur jaune, qui précipite en jaune par la sursaturation avec l'acide acétique . . . . . } CHROME.

Le verre n'est pas coloré :

Le précipité formé par le carbonate de soude dans la liqueur primitive donne une masse bleue avec le nitrate de cobalt au chalumeau ; la liqueur primitive étant sursaturée par la potasse ne précipite pas par la solution d'hydrate de chrome dans la potasse . . . } ALUMINE.

Le précipité produit dans la liqueur primitive par le carbonate de soude donne une masse verte avec le nitrate de cobalt au chalumeau ; la liqueur primitive étant sursaturée par la potasse donne un précipité vert par la solution d'hydrate de chrome dans la potasse caustique . . . . . } ZINC.

QUATRIÈME ESSAI. — On ajoute à la liqueur du chlorhydrate d'ammoniaque, puis du carbonate d'ammoniaque.

*S'il ne se produit pas de précipité, on passe au cinquième essai.*

*S'il se produit un précipité, celui-ci peut être de la baryte, de la strontiane, ou de la chaux. Pour distinguer ces bases, on ajoute à la liqueur primitive une solution de gypse ; celle-ci précipite ou ne précipite pas.*

Elle précipite :

Le précipité se produit immédiatement ; la liqueur primitive précipite par l'acide fluosilicique . . . . . } BARYTE.

Le précipité n'apparaît qu'au bout de quelque temps ; la liqueur primitive n'est pas précipitée par l'acide fluosilicique . . . . . } STRONTIANE.

Elle ne précipite pas :

La liqueur primitive précipite en blanc par l'oxalate d'ammoniaque . . . . . } CHAUX.

CINQUIÈME ESSAI. — On ajoute à la liqueur du phosphate de soude, et l'on agite vivement avec une baguette de verre. Suivant qu'il se forme ou non un précipité, le sel proposé contient de la magnésie ou un alcali.

Il se forme un précipité :

Le précipité est blanc et cristallin ..... MAGNÉSIE

Il ne se forme pas de précipité :

La liqueur primitive donne un précipité jaune avec le bichlorure de platine, et ne dégage pas d'ammoniaque quand on la chauffe avec de la chaux.....	}	POTASSE
La liqueur primitive donne un précipité jaune avec le bichlorure de platine, et dégage de l'ammoniaque quand on la chauffe avec de la chaux.....		
La liqueur primitive ne donne pas de précipité avec le bichlorure de platine. Le sel proposé colore en jaune la flamme extérieure du chalumeau.....	}	SOUDE.

RECHERCHE DE L'ACIDE.

420. On sait par les essais préliminaires si le sel contient un acide minéral ou un acide organique; dans ce dernier cas, il charbonne par la calcination dans un tube fermé ou sur la lame de platine. Il faut se rappeler aussi que, si le sel est un arsénite, un arséniate ou un chromate, on a dû trouver l'arsenic et le chrome dans la recherche de la base.

421. **Acides minéraux.** — Nous comprenons dans ce nombre les acides cyanhydrique, formique, acétique, oxalique, dont la plupart des sels ne charbonnent pas par la calcination.

La découverte de la base indique déjà quels sont les

acides qui peuvent former avec elle des sels solubles dans l'eau.

PREMIER ESSAI. — Lorsque, dans la recherche de la base, l'addition de l'acide chlorhydrique à la liqueur ne détermine pas une effervescence, et ne donne pas de précipité gélatineux, et que, d'ailleurs, on n'a trouvé ni arsenic ni chrome, on passe au deuxième essai.

Lorsque l'addition de l'acide produit une effervescence ou la formation d'un précipité gélatineux, le sel proposé peut être un carbonate, un sulfure ou un silicate à base d'alcali.

Il y a effervescence :

Le gaz dégagé est sans odeur, et trouble l'eau de chaux.....	} ACIDE CARBONIQUE.
Le gaz dégagé répand l'odeur des œufs pourris, et noircit le papier imbibé d'acétate de plomb.....	
	} ACIDE SULFHYDRIQUE.

Il se forme un précipité gélatineux :

Le précipité traité au chalumeau par le sel de phosphore ne se dissout pas, mais nage dans la perle .	} ACIDE SILICIQUE.
---	--------------------

Lorsque, dans la recherche de la base, on a trouvé de l'arsenic, on en détermine le degré d'oxydation, en versant dans la solution primitive une goutte de nitrate d'argent ammoniacal.

Le précipité est :

Jaune.....	AC. ARSÉNIEUX.
Rouge-brique .....	AC. ARSÉNIQUE.

On contrôle le résultat par du sulfate de cuivre. Si l'on a trouvé du chrome dans la recherche de la base, la couleur de la solution primitive indique si ce métal y est à

l'état d'oxyde de chrome ou d'acide chromique. La solution des sels à base d'oxyde de chrome est verte ou violette; celle des chromates est rouge ou jaune.

La liqueur jaune ou rouge :

Donne avec le nitrate d'argent un précipité rouge } foncé; avec l'acétate de plomb un précipité jaune; } chauffée avec de l'acide chlorhydrique et de l'al- } cool, elle devient verte..... }	ACIDE CHROMIQUE.
--	---------------------

DEUXIÈME ESSAI. — A une portion de la liqueur on ajoute du chlorure de baryum; puis, si elle reste limpide et présente une réaction acide, un léger excès d'ammoniaque.

*Si la liqueur reste limpide*, on passe au troisième essai.

*S'il se forme un précipité*, celui-ci peut être dû à un sulfate, à un phosphate, ou à un oxalate. On ajoute, à une partie du précipité, un léger excès d'acide chlorhydrique.

Le précipité se dissout dans l'acide chlorhydrique :

Le précipité se dissout aussi dans l'acide acétique; la } liqueur primitive, mélangée avec du chlorhydrate } d'ammoniaque et du sulfate de magnésie donne, } par l'agitation, un précipité blanc et cristallin..... }	ACIDE PHOSPHORIQUE.
Le précipité ne se dissout pas dans l'acide acétique: } le sel primitif, chauffé avec de l'acide sulfurique } concentré, dégage un mélange d'oxyde de carbone } et d'acide carbonique..... }	ACIDE OXALIQUE.
Le précipité est insoluble dans l'acide chlorhydrique.	AC. SULFURIQUE.

TROISIÈME ESSAI. — On aiguise une autre portion de la liqueur avec de l'acide nitrique, et l'on y ajoute du nitrate d'argent.

*S'il ne se forme pas de précipité*, on passe au quatrième essai.

*S'il se forme un précipité*, celui-ci peut être un chlo-

rure, un bromure, un iodure, ou un cyanure. On ajoute au précipité un excès d'ammoniaque.

Le précipité se dissout dans l'ammoniaque.:

La liqueur primitive donne, avec le sulfate ferroso-	}	ACIDE CYANHYDRIQUE.
ferrique, un précipité de bleu de Prusse.....		
La liqueur primitive ne précipite pas en bleu par le	}	ACIDE CHLORHYDRIQUE.
sulfate ferroso-ferrique, et reste incolore avec l'eau		
chlorée.....		
La liqueur primitive ne précipite pas en bleu par le	}	ACIDE BROMHYDRIQUE
sulfate ferroso-ferrique, et se colore en jaune ou en		
brun par l'eau chlorée .....		

Le précipité ne se dissout pas dans l'ammoniaque :

La liqueur primitive, additionnée d'une goutte d'eau	}	ACIDE IODHYDRIQUE.
chlorée, donne avec l'empois d'amidon une colo-		
ration bleue.....		

Lorsque la solution ne précipite pas par le nitrate d'argent, il ne faut conclure à l'absence d'un cyanure qu'autant que dans la recherche de la base on n'a pas trouvé de mercure.

QUATRIÈME ESSAI. — On ajoute de l'acide sulfurique et de l'alcool à une petite quantité du sel, ou du résidu, provenant de l'évaporation de la liqueur primitive ; on chauffe légèrement, on enflamme l'alcool, et l'on agite le mélange.

La flamme se colore en vert; quelques gouttes d'a-	}	ACIDE BORIQUE (1).
cide chlorhydrique étant ajoutées à la liqueur,		
celle-ci brunit le papier de curcuma.....		

(1) Lorsque la détermination se réduit à l'acide phosphorique, à l'acide oxalique, et à l'acide borique, on ajoute du nitrate d'argent à la solution neutre; le précipité est

<i>Jaune</i> , et soluble dans l'acide acétique.....	<i>Ac. phosphorique.</i>
<i>Blanc</i> , insoluble dans l'eau et l'acide acétique.	<i>Ac. oxalique.</i>
<i>Blanc</i> , soluble dans beaucoup d'eau.....	<i>Ac. borique.</i>

CINQUIÈME ESSAI. — On examine si le sel sec projeté sur des charbons rouges produit une déflagration.

*S'il ne se produit pas de déflagration*, on passe au sixième essai.

*S'il se produit une déflagration*, elle peut être due à un nitrate ou à un chlorate. Si la base trouvée est un alcali, on calcine le sel primitif, et l'on ajoute du nitrate d'argent à la solution du résidu; si la base du sel n'est pas un alcali, on précipite la solution du sel par du carbonate de potasse, on filtre, on évapore à siccité la liqueur filtrée, on calcine le résidu, et, après avoir sursaturé celui-ci par l'acide nitrique, on y ajoute alors le nitrate d'argent.

Le nitrate d'argent :

Donne un précipité caillebotté de chlorure d'argent..	AC. CHLORIQUE.
Ne donne pas de précipité de chlorure d'argent; le sel sec, chauffé avec du cuivre et de l'acide sulfurique, dégage du bi-oxyde d'azote, qui brunit la solution du protosulfate de fer.....	ACIDE NITRIQUE.

SIXIÈME ESSAI. — On fait bouillir la solution du sel avec du perchlorure de fer.

Il se précipite du sesqui-oxyde de fer brun :

Le sel chauffé avec de l'acide sulfurique dégage de l'acide acétique; le produit de la distillation, mis en digestion avec de l'oxyde de plomb, donne un sous-sel soluble qui bleuit le tournesol; la solution du sel ne réduit pas à chaud la solution du bichlorure de mercure.....	ACIDE ACÉTIQUE
La solution du sel, chauffée avec le bichlorure de mercure, précipite du protochlorure, ou du mercure métallique.....	ACIDE FORMIQUE

422. **Acides organiques.** — Tous les sels de ces acides charbonnent par la calcination.

On ajoute du chlorure de calcium à une portion de la liqueur rendue alcaline par l'ammoniaque.

*S'il ne se produit pas de précipité*, ni immédiatement, ni après quelque temps, ni par l'ébullition de la liqueur et l'addition de l'alcool, le sel peut être un benzoate.

On ajoute du perchlorure de fer à la solution du sel, au besoin exactement neutralisée par l'ammoniaque.

Il se produit un précipité brun volumineux; la solution concentrée du sel donne, par l'acide chlorhydrique, un précipité blanc cristallin, qui peut être sublimé en paillettes.....	}	ACIDE BENZOÏQUE.
---	---	---------------------

*S'il se produit un précipité* par le chlorure de calcium, le sel peut être un tartrate, un citrate ou un malate.

Le précipité :

Se produit immédiatement; il se dissout à froid dans la potasse, la solution potassique donne un précipité par l'ébullition, mais ce précipité se redissout par le refroidissement. L'eau de chaux produit dans la solution du sel un précipité blanc qui se dissout dans le chlorhydrate d'ammoniaque.....	}	ACIDE TARTRIQUE.
---	---	---------------------

Ne se produit pas à froid, mais il se forme par l'ébullition de la liqueur.....	}	ACIDE CITRIQUE.
---	---	-----------------

Ne se fait ni à froid ni par l'ébullition, mais il se produit par l'addition de l'alcool.....	}	ACIDE MALIQUE.
---	---	----------------

B. *Sels insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides.*

423. Le sel étant dissous dans un acide (chlorhydrique, nitrique, ou eau régale), on étend d'eau la dissolution, et l'on procède ensuite à l'analyse en suivant la même marche que pour les combinaisons solubles dans l'eau. Il faut seulement tenir compte de l'acide dont on fait usage; si l'on a employé de l'acide chlorhydrique, il est évident

que la combinaison n'est pas un sel d'argent, de plomb, ou de mercure au minimum.

## RECHERCHE DE LA BASE.

424. Il n'y a rien de particulier à dire quant aux bases appartenant aux deux premiers groupes, que l'hydrogène sulfuré précipite à l'état de sulfures de leur solution acidulée. Mais si la base fait partie du troisième groupe, et que le sulfhydrate d'ammoniaque donne un précipité blanc, il faut, avant de chercher à la déterminer par la méthode indiquée précédemment pour les sels solubles dans l'eau, s'assurer si l'on n'a pas affaire à un phosphate ou oxalate de chaux, de strontiane ou de baryte, ou à un fluorure.

PREMIER ESSAI. — On traite, par l'acide sulfurique, une portion du précipité produit par le sulfhydrate d'ammoniaque. Le mélange est placé dans un creuset de platine recouvert d'une plaque de verre enduite de cire dans presque toute sa surface; on chauffe légèrement :

Si le verre est corrodé dans les parties qui ne sont }  
pas préservées par la cire, la combinaison est un . . } FLUORURE.

Pour déterminer la base, on ajoute au résidu qui se trouve dans le creuset de platine, un excès d'une solution de carbonate de potasse, on fait bouillir le tout pendant quelque temps, puis on filtre. On lave le résidu de manière à le débarrasser de toute trace de carbonate alcalin, puis on l'arrose avec de l'acide chlorhydrique dilué et l'on recueille à part la liqueur filtrée. Elle sert à déterminer le métal alcalino-terreux, combiné avec le fluor ;

on suivra, pour cette recherche, la marche indiquée dans le *Quatrième essai* (419).

DEUXIÈME ESSAI. — S'il résulte de l'essai précédent que la substance proposée n'est pas un fluorure, on ajoute un peu d'acide tartrique à une portion de la solution acide primitive, puis un excès d'ammoniaque.

*S'il se forme un précipité* qui persiste, le sel proposé est un phosphate ou un oxalate alcalino-terreux, et l'on passe au troisième essai.

*S'il ne se forme pas de précipité* persistant, on a affaire à une combinaison d'alumine ou de zinc. On opère alors de la manière suivante : dans une nouvelle portion de la liqueur primitive acidulée, on verse de la potasse caustique en excès, jusqu'à ce qu'elle soit limpide, on en fait alors deux parts; on traite l'une par le chlorhydrate d'ammoniaque en excès, l'autre par une solution bien limpide, et récemment préparée, d'hydrate de chrome dans la potasse caustique :

La liqueur précipite par un excès de chlorhydrate d'ammoniaque; elle n'est pas troublée par la solution alcaline de chrome.....	} ALUMINE.
La liqueur ne précipite pas par l'addition du chlorhydrate d'ammoniaque, mais elle donne un précipité vert avec la solution alcaline de chrome.....	

Pour reconnaître si l'alumine et l'oxyde de zinc étaient combinés à l'acide phosphorique, on ajoute du sulfate de magnésie à la liqueur primitive préalablement mélangée avec de l'acide tartrique et un excès d'ammoniaque : dans le cas de l'acide phosphorique, il se forme, par l'agitation, un précipité blanc cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien.

TROISIÈME ESSAI. — Pour déterminer si le sel est un phosphate ou un oxalate alcalino-terreux, on mélange la liqueur primitive avec un excès d'acétate de soude, et l'on ajoute du chlorure de calcium à une portion du mélange; s'il se forme un précipité, on y verse de l'acide acétique.

Il se forme un précipité qui persiste :

Le résidu provenant de la calcination du sel se dis- }  
sout avec effervescence dans l'acide chlorhydrique. } OXALATE.

Il ne se forme pas de précipité, ou le précipité ne persiste pas :

La solution du sel proposé dans l'acide nitrique pur, }  
étant étendue d'eau, puis traitée par le nitrate acide }  
de bismuth, donne immédiatement, ou à l'ébulli- } PHOSPHATE.  
tion, un précipité blanc. .... }  
(Vérifier par le nitrate d'argent.)

Dans le cas d'un *oxalate*, on détermine la base en opérant sur la solution chlorhydrique du sel préalablement calciné, d'après la marche indiquée au quatrième essai (419). Si l'on a affaire à un phosphate, on ajoute un excès de perchlorure de fer à la liqueur primitive, et l'on précipite le tout par l'ammoniaque; on cherche la base dans la liqueur filtrée comme s'il s'agissait d'un sel soluble dans l'eau.

#### RECHERCHE DE L'ACIDE.

425. La détermination de l'acide d'un sel insoluble dans l'eau dont on a déjà trouvé la base, ne présente pas de difficulté.

Les acides *carbonique, arsénieux, arsénique, chromique,*

ou *silicique*, ont été reconnus dans la recherche de la base.

Les nitrates et les chlorates neutres étant tous solubles dans l'eau, l'*acide chlorique* et l'*acide nitrique* ne se rencontrent pas, en général, dans un sel insoluble dans ce liquide ; cependant il existe quelques nitrates (et chlorates) basiques, qui ne se dissolvent que dans les acides, entre autres le sous-nitrate de bismuth ; on reconnaît aisément ces nitrates basiques en ce qu'ils dégagent par la calcination des vapeurs rutilantes.

Lorsque le sel proposé ne renferme aucun des acides que nous venons de mentionner, on le soumet aux essais suivants :

**PREMIER ESSAI.** — On fait bouillir une petite quantité de sel avec de l'acide nitrique concentré :

S'il se dégage du bi-oxyde d'azote devenant rutilant à l'air, il faut étendre de beaucoup d'eau la solution nitrique, et ajouter du chlorure de baryum : un précipité blanc de sulfate de baryte indique la présence d'un .....	}	SULFURE.
Si les vapeurs sont violettes et qu'elles colorent en bleu foncé de l'eau mélangée avec de l'empois d'amidon, on a un .....		
S'il ne se dégage pas de vapeurs colorées, on filtre la solution nitrique et l'on y ajoute du nitrate d'argent, après l'avoir étendue d'eau : un précipité blanc caillebotté accuse la présence d'un .....	}	CHLORURE.

**DEUXIÈME ESSAI.** — On dissout une petite quantité du sel dans l'acide chlorhydrique ; à la liqueur étendue d'eau et filtrée, on ajoute du chlorure de baryum :

Un précipité blanc qui ne disparaît pas dans une grande quantité d'eau indique un... ..	}	SULFATE.
---	---	----------

TROISIÈME ESSAI. — A une petite quantité du sel on ajoute de l'acide sulfurique et de l'alcool, on chauffe modérément, puis on enflamme l'alcool et l'on agite :

Une flamme colorée en vert indique l'acide borique. . . BORATE.  
(Vérifier avec le papier de curcuma.)

QUATRIÈME ESSAI. — Dans le cas où les essais précédents ne donnent aucun résultat, il ne reste plus qu'à chercher l'*acide phosphorique*, et l'*acide oxalique*. Si le corps proposé est un sel de baryte, de strontiane, de chaux, de magnésie, d'alumine ou de zinc, ces acides ont déjà été déterminés précédemment avec la base ; on n'a donc à s'occuper de leur recherche qu'autant que la base déjà trouvée renferme un autre métal des trois premiers groupes ; dans ce cas on se sert de la liqueur débarrassée du métal, par l'hydrogène sulfuré ou le sulfhydrate d'ammoniaque, pour la traiter suivant le procédé qu'on emploie pour découvrir l'acide phosphorique ou l'acide oxalique dans un sel soluble dans l'eau (421, *Deuxième essai*).

Si l'on ne trouve aucun acide, le corps proposé ne peut être qu'un *oxyde*.

Lorsque l'essai préliminaire démontre la présence d'un acide organique, on traite le sel par un excès de potasse caustique, et l'on sépare par le filtre l'oxyde métallique mis en liberté. On a ainsi une liqueur contenant l'acide à déterminer en combinaison avec la potasse, et sur laquelle on opère comme sur la solution d'un sel soluble dans l'eau.

### C. Sels insolubles dans l'eau et dans les acides.

426. Le nombre des sels insolubles, à la fois dans l'eau

et dans les acides, est très-limité; aussi n'a-t-on à prendre en considération que les composés suivants :

Sulfate de baryte,	Chlorure d'argent,
— de strontiane,	Bromure d'argent,
— de chaux,	Iodure d'argent,
— de plomb,	Chlorure de plomb,
Fluorure de calcium,	Silice.
Fluosilicate de baryte,	

Parmi ces corps, le sulfate de chaux et le chlorure de plomb se dissolvent dans l'eau en petite quantité, et le sulfate de plomb est un peu soluble dans l'acide chlorhydrique. Cependant, la solubilité de ces trois corps est assez faible pour qu'il soit avantageux de les traiter comme des sels tout à fait insolubles.

Dans le cas qui nous occupe, on détermine à la fois l'acide et la base.

On commence par humecter une certaine quantité du sel proposé avec une goutte de sulphydrate d'ammoniaque :

<i>A. Il devient noir.</i>	<i>B. Il reste blanc.</i>
Sulfate de plomb,	Sulfate de baryte,
Chlorure de plomb,	— de strontiane,
— d'argent,	— de chaux,
Bromure d'argent,	Silice,
Iodure d'argent.	Fluorure de calcium,
	Fluosilicate de baryte.

*A. Le sel noircit par le sulphydrate d'ammoniaque.* — On en met une quantité plus considérable en digestion à une douce chaleur, avec du sulphydrate d'ammoniaque : le métal est ainsi transformé en sulfure et l'acide passe dans la solution. On étend d'eau, on filtre et l'on examine à part le résidu et la solution.

*Résidu.* — On dissout dans l'acide nitrique le résidu lavé, on étend la dissolution de beaucoup d'eau, et l'on y cherche le *plomb* par l'acide sulfurique, l'*argent* par l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque.

*Solution.* — On ajoute un excès d'acide chlorhydrique à une portion de la solution, et l'on fait bouillir pour chasser l'hydrogène sulfuré; on étend d'eau, et l'on cherche l'*acide sulfurique* par le chlorure de baryum; à une autre portion, on ajoute de l'acide nitrique pur, on chasse l'hydrogène sulfuré par l'ébullition, et l'on cherche par le nitrate d'argent, l'*acide chlorhydrique*, l'*acide bromhydrique* et l'*acide iodhydrique*. On distingue ces trois acides par les procédés indiqués pour les sels solubles dans l'eau.

B. *Le sel ne noircit pas par le sulfhydrate d'ammoniaque.* — On mélange une petite quantité du composé, réduit en poudre fine, avec quatre fois son poids de carbonate double de soude et de potasse, et l'on fond le tout dans un petit creuset de platine sur la lampe à double courant d'air. On laisse refroidir la masse fondue, puis on la fait bouillir avec de l'eau.

*Tout se dissout.* — On sursature la solution par l'acide chlorhydrique, et l'on évapore à siccité. Un résidu blanc, insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué, indique la *silice*.

*Il reste un résidu blanc.* — Dans ce cas, le corps proposé est un sulfate alcalino-terreux, du fluorure de calcium, ou du fluosilicate de baryte. On filtre, on lave avec soin le résidu de carbonate insoluble, puis on le dissout dans une petite quantité d'acide chlorhydrique dilué, et l'on détermine, par les essais indiqués précédemment

pour les sels solubles dans l'eau, si la solution contient de la *baryte*, de la *strontiane*, ou de la *chaux*.

Dans la liqueur séparée par le filtre du carbonate insoluble, on cherche l'*acide sulfurique* au moyen du chlorure de baryum.

Si l'on ne découvre pas cet acide, il faut chercher l'*acide fluorhydrique* et l'*acide fluosilicique* en chauffant le sel proposé avec de l'acide sulfurique concentré : l'acide fluorhydrique se reconnaîtra à l'action corrosive qu'il exerce sur le verre ; l'acide fluosilicique, à la formation de silice gélatineuse qu'on observera en dirigeant dans l'eau les vapeurs dégagées par l'acide sulfurique concentré.

## II

### ESSAI DES EAUX POTABLES ET ANALYSE DES EAUX MINÉRALES.

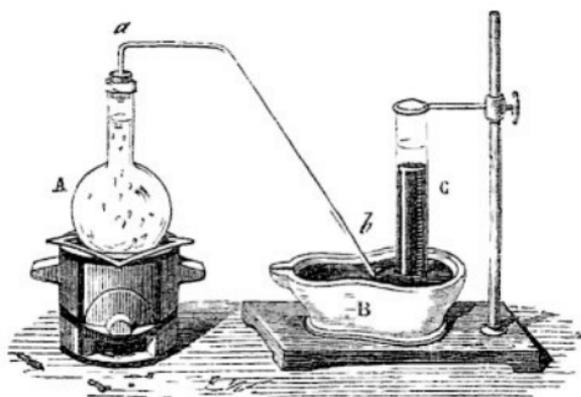
427. La marche à suivre dans l'analyse qualitative des eaux naturelles ne diffère pas essentiellement de celle qui a été exposée, dans la quatrième partie, sous le titre de *Méthode générale*. La forme constante sous laquelle se trouvent plusieurs substances salines, la proportion souvent considérable de certains éléments, relativement à d'autres que l'on ne rencontre qu'en très-minime quantité, nécessitent seulement quelques modifications qui rendent ces recherches à la fois plus promptes et plus sûres.

On trouvera, dans le second volume de cet ouvrage (page 616), les méthodes à l'aide desquelles on dose les diverses substances qui entrent dans la composition des eaux minérales et des eaux potables.

## Essai des eaux potables

428. Une eau est potable lorsqu'elle est bien aérée, qu'elle ne contient qu'une très-petite quantité de sels terreux et alcalins, et qu'elle ne renferme pas en dissolution des matières organiques en quantité sensible.

Les eaux naturelles contiennent toujours en dissolution une certaine quantité d'air qu'on peut mettre en évidence en les faisant bouillir dans un matras A (*fig. 116*),



*Fig. 116.*

au col duquel se trouve fixé un tube recourbé *ab* conduisant le gaz dans une éprouvette C renversée sur le mercure. Le matras doit être entièrement rempli d'eau, et l'extrémité du tube, traversant le bouchon, doit affleurer la surface inférieure de celui-ci, de manière qu'en l'engageant dans le col du matras, on force l'eau à expulser tout l'air et à remplir le tube. Dès la première impression de la chaleur, on voit se développer des bulles de gaz se rendant ensuite dans l'éprouvette ; ce dégagement gazeux s'arrête après quelques minutes d'ébulli-

tion. Après le refroidissement, on mesure le gaz avec les précautions usitées (*Anal. quant.*, p. 32 et 582).

Les bonnes eaux, dites *légères*, donnent ainsi, par litre, de 28 à 30 centimètres cubes d'air, renfermant plus d'oxygène que l'air ambiant, ainsi qu'une quantité d'acide carbonique très-faible. Les eaux *crues* ou *lourdes* dégagent, par l'ébullition, un volume d'air moins considérable, et cet air renferme généralement moins d'oxygène et plus d'acide carbonique que l'air ordinaire (1).

Les eaux potables contiennent toujours une très-petite quantité de *bicarbonate de chaux*. On s'assure de la présence de ce sel en ajoutant à l'eau une goutte d'une teinture alcoolique de bois de Campêche; il se produira ainsi peu à peu une coloration violette due à la combinaison de la matière colorante (hématine) avec la chaux; cette coloration paraîtra immédiatement, si l'eau renferme beaucoup de sel calcaire. L'eau de pluie et l'eau distillée ne la donnent pas. (DUPASQUIER.)

La quantité de bicarbonate de chaux contenue dans une eau potable doit toujours être assez faible pour que cette eau reste limpide par l'ébullition: les eaux de mauvaise qualité, trop chargées de sel calcaire, se troublent toujours par l'ébullition et déposent du carbonate de chaux neutre en quantité plus ou moins considérable.

Les eaux légères, bonnes comme boisson, contiennent aussi, en très-petite quantité, des *chlorures* et des *sulfates* à base de *chaux*, de *soude* (ou de potasse), ou de *magnésie*. Elles se troublent par l'addition d'une goutte de ni-

(1) On sait que l'air dissous dans l'eau renferme environ 33 volumes d'oxygène pour 100, tandis que l'air atmosphérique n'en contient que 21 pour 100.

trate d'argent ou de chlorure de baryum. Si les sels terreux renfermés dans l'eau s'y trouvent en proportion normale, elle dissoudra bien le savon. Lorsque l'addition, à l'eau, de quelques gouttes d'une solution de savon blanc dans l'esprit-de-vin, produit immédiatement des grumeaux, ceux-ci indiquent la présence d'un excès de sels terreux dont la base forme, avec l'acide gras du savon, un précipité insoluble dans l'eau. Dans le cas où les grumeaux n'apparaissent qu'au bout d'un certain temps, les sels terreux ne sont pas assez abondants pour être préjudiciables à l'économie. On peut d'ailleurs s'assurer de la proportion des sels dissous dans une eau, en évaporant celle-ci à siccité.

La plupart des eaux naturelles renferment en dissolution des traces presque inappréciables de *matières organiques*. Lorsque ces matières s'y trouvent en quantité sensible, elles peuvent exercer sur la santé une action fâcheuse, et une eau qui en est chargée doit toujours être rejetée comme boisson. Le chlorure d'or fournit à cet égard de bonnes indications : si quelques gouttes de ce réactif communiquent à l'eau une couleur jaune que l'ébullition du liquide n'altère pas, on peut en conclure que l'eau ne contient pas de matières organiques en quantité sensible ; si, au contraire, le chlorure d'or rend l'eau violette et trouble, cette réaction dénote la présence d'un excès de matières organiques, par lequel le sel d'or est réduit à l'état métallique. La coloration violette est due à des particules d'or, extrêmement divisées, qui sont maintenues en suspension dans le liquide.

(DUPASQUIER.)

L'eau chargée de matières organiques donne toujours,

par l'évaporation, un résidu qui devient noir ou brun par une forte chaleur.

Dans le cas où l'on voudrait rechercher directement toutes les substances qu'une eau tient en dissolution, il faudrait suivre la marche décrite ci-dessous pour l'analyse des eaux minérales.

#### Analyse des eaux minérales.

429. Parmi les nombreuses substances qui font partie des eaux minérales, les unes, dont la présence est à peu près constante, y prédominent ordinairement assez pour que leur recherche qualitative ne puisse présenter aucune difficulté; telles sont la potasse, la soude, la chaux, la magnésie, l'oxyde de fer, la silice, les acides sulfurique, chlorhydrique, sulfhydrique, et carbonique. D'autres, et notamment l'ammoniaque, la lithine, la strontiane, la baryte, l'alumine, l'arsenic, l'antimoine, le cuivre, le cobalt, le nickel, le brome, l'iode, le fluor, les acides nitrique, borique, et phosphorique, bien que concourant fréquemment à la minéralisation des sources, n'y existent cependant qu'en proportion très-minime et exigent, pour être déterminées avec certitude, une opération spéciale faite sur un volume d'eau plus considérable. Souvent même, on ne peut déterminer leur présence avec certitude qu'en les recherchant dans les sédiments boueux ou dans les concrétions calcaires que déposent la plupart des eaux minérales.

Certaines sources renferment également des matières organiques, parmi lesquelles les acides crénique et apocrénique doivent particulièrement fixer l'attention du chimiste. Enfin, il faut aussi déterminer la nature des gaz

tenus en dissolution dans les eaux, ou qui se dégagent spontanément à leur émergence.

On procède à ces recherches dans l'ordre suivant :

**430. Acides carbonique, sulfurique, chlorhydrique.**

— On détermine ces acides par les réactions ordinaires, en opérant, pour chacun d'eux, sur un volume d'eau spécial.

**431. Silice.** — Pour rechercher la silice dans une eau minérale, il faut évaporer à sec un litre de cette eau, préalablement acidulée par l'acide chlorhydrique, calciner le résidu, le reprendre par l'acide chlorhydrique fort, puis par l'eau distillée, le recueillir sur un filtre et le laver. Si l'eau analysée contient de la silice, on obtiendra ainsi un résidu blanc se dissolvant facilement dans les alcalis caustiques, à moins qu'il ne soit mélangé avec du sulfate de baryte ou du sulfate de strontiane qui sont insolubles dans une lessive alcaline. Il faudra d'ailleurs examiner si le produit obtenu présente au chalumeau les caractères de la silice.

**432. Acide sulfhydrique.** — L'odeur seule suffit quelquefois pour accuser la présence de l'hydrogène sulfuré, et les réactifs ordinaires permettent alors de le déterminer avec une entière certitude. Mais, si l'eau n'en contient que des traces, ces réactions sont douteuses et peuvent être masquées par l'acide carbonique coexistant en proportion relativement considérable. On peut, dans ce cas, employer avec avantage le nitroprussiate de soude ; une goutte de ce réactif, versée dans l'eau minérale, additionnée d'un léger excès de potasse, y détermine une

magnifique coloration pourpre, si elle contient les moindres traces d'hydrogène sulfuré.

**433. Oxyde de fer, chaux, magnésic, potasse, soude. —**

L'eau destinée à cette recherche doit être acidulée par l'acide chlorhydrique, puis évaporée à siccité. Après avoir repris le résidu par l'acide chlorhydrique fort, on ajoute de l'eau distillée et l'on filtre afin de séparer la silice. Pour déterminer les diverses substances contenues dans le liquide filtré, on suivra la marche décrite dans la quatrième partie.

**434. Arsenic, cuivre. —** Ces substances, n'existant jamais qu'en proportion excessivement faible dans les eaux minérales, exigent pour leur détermination qualitative un volume de liquide considérable. Il convient ordinairement d'opérer sur 10 litres que l'on réduit au vingtième par l'évaporation. Après avoir additionné la liqueur concentrée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on y ajoute un peu d'acide sulfureux, puis on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Il faut laisser déposer le précipité pendant vingt-quatre heures, le recueillir alors sur un petit filtre, le laver avec soin à l'eau bouillante, et le traiter ensuite, à deux ou trois reprises, par l'ammoniaque étendue.

La liqueur ammoniacale filtrée doit être soumise au traitement décrit plus loin pour la recherche de l'arsenic.

Le cuivre doit se trouver, à l'état de sulfure, dans le résidu insoluble retenu par le filtre. Pour être la présence de ce métal en évidence, il faut incinérer le filtre dans une petite capsule de porcelaine, et traiter les cen-

dres par quelques gouttes d'acide nitrique concentré ; la solution nitrique doit donner, avec l'ammoniaque et le ferrocyanure de potassium, les réactions qui caractérisent le cuivre.

**435. Acide phosphorique, alumine, manganèse. —**

Ces substances peuvent être déterminées dans la liqueur séparée par le filtre du précipité de sulfure d'arsenic et de sulfure de cuivre (434). Dans ce but, on chasse par l'ébullition l'excédant d'hydrogène sulfuré, et on précipite par l'ammoniaque. Le précipité contient l'acide phosphorique, l'alumine, l'oxyde de fer, un peu de chaux et de manganèse ; on le recueille sur un filtre, et, après l'avoir lavé à l'eau distillée, on le dissout dans l'acide nitrique étendu en évitant d'en ajouter plus qu'il n'est nécessaire. L'acide phosphorique doit être recherché dans la solution nitrique au moyen du nitrate acide de bismuth. La liqueur filtrée, traitée préalablement par l'hydrogène sulfuré pour éliminer le bismuth ajouté en excès, servira à la détermination de l'alumine. On la sépare d'avec le fer au moyen de l'hyposulfite de soude (voy. *Anal. quant.*, page 281), et on recherche le manganèse dans la liqueur après en avoir précipité le fer par le carbonate de baryte. Comme le manganèse ne se trouve qu'en très-petite quantité dans les eaux minérales, on doit le rechercher de préférence dans les sédiments qu'elles laissent déposer.

**436. Lithine. —** Le liquide ammoniacal, séparé dans l'opération précédente du précipité contenant l'acide phosphorique, l'alumine et le manganèse, peut servir à la recherche de la lithine. A cet effet, il faut d'abord sé-

parer la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, la magnésie par l'hydrate de baryte, et éliminer l'excédant de baryte par le carbonate d'ammoniaque, puis filtrer, évaporer à sec et calciner pour chasser les sels ammoniacaux. On dissout ensuite le résidu dans une petite quantité d'eau, on ajoute quelques gouttes d'une solution de phosphate de soude, et on évapore de nouveau à sec. La matière, reprise par un peu d'eau distillée, doit laisser alors un résidu peu soluble de phosphate double de lithine et de soude. Avant de se prononcer sur la présence de la lithine, il faudra s'assurer que ce résidu colore le dard du chalumeau en rouge intense (1).

**437. Baryte, strontiane.** — Il est bien rare que l'on puisse déceler la présence de ces bases dans les eaux elles-mêmes, car elles ne s'y trouvent qu'en proportion excessivement faible. Le mieux est de recourir aux sédiments ou aux concrétions qui en renferment souvent des traces. Il convient d'opérer sur 40 à 50 grammes de matière; après dissolution dans l'acide chlorhydrique, il faut évaporer à sec, calciner, et reprendre par le même acide fort, puis par l'eau. On obtient ainsi comme résidu insoluble la silice mélangée aux sulfates de baryte et de stron-

(1) La nouvelle méthode analytique de MM. Kirchhoff et Bunsen, fondée sur l'observation du spectre, permet de déceler la présence de la lithine avec autant de facilité que de certitude. Lors même qu'une eau minérale ne contient que des traces de lithine, il suffit d'en évaporer une petite quantité, et de séparer par le filtre le précipité de carbonates terreux produit par l'ébullition. Un fil de platine plongé dans les eaux-mères filtrées, et porté dans la flamme, produit immédiatement la raie *Lix*, qui caractérise si nettement la lithine. En opérant, comme il vient d'être dit, il nous a été facile de découvrir la lithine dans plusieurs eaux minérales.

tiane. Ce mélange étant recueilli sur un filtre, on le lave complètement, et on l'attaque ensuite par le carbonate de soude au creuset de platine. Le produit, traité par l'eau, laisse pour résidu les carbonates de baryte et de strontiane qu'il est aisé de caractériser par leurs réactions.

438. **Métaux proprement dits.** — Le liquide séparé dans l'opération précédente du résidu insoluble de silice et de sulfate alcalino-terreux, peut servir à déterminer le cobalt, le nickel et tous les autres métaux. On procédera à cette recherche en suivant la marche générale exposée dans la quatrième partie.

439. **Brome, iode.** — Ces éléments ne se trouvent qu'en très-faible quantité dans les eaux minérales. Pour les rechercher, il faut évaporer à siccité, en présence d'un peu de potasse très-pure, un volume assez considérable du liquide à analyser, et reprendre le résidu par de l'alcool qui dissoudra les bromures et les iodures. Après avoir chassé l'alcool par l'évaporation, on recherche le brome et l'iode par les moyens ordinaires.

440. **Fluor.** — Le fluor doit être recherché dans les sédiments par le procédé décrit page 325.

441. **Acide borique.** — La plupart des sources minérales contiennent des traces de cet acide. Pour s'assurer de sa présence, il faut, suivant M. H. Rose, évaporer à siccité 2 ou 3 litres de l'eau à examiner, et reprendre le résidu par une quantité assez considérable d'acide

chlorhydrique. Une bande de papier de curcuma, étant plongée dans la liqueur acide, prend par la dessiccation à 100 degrés une coloration plus ou moins brune qui caractérise l'acide borique.

**442. Acide nitrique.** — Le meilleur moyen de déterminer des traces de cet acide consiste à réduire par l'évaporation quelques litres d'eau à un petit volume, et à séparer, par le filtre, les substances devenues insolubles. Si la liqueur contient des nitrates, elle colorera en rose le mélange d'acide sulfurique concentré et de sulfate de protoxyde de fer réduit en poudre (321, page 341).

**443. Matières organiques.** — Parmi les matières organiques que peuvent contenir les eaux minérales, les unes sont organisées et leur détermination appartient au naturaliste, les autres, encore mal définies, ne sauraient être caractérisées avec certitude par le chimiste. Toutefois, les acides *crénique* et *apocrénique*, étudiés par Berzelius, doivent être recherchés dans les sédiments boueux que laissent déposer les sources ferrugineuses.

Dans ce but on délaye les sédiments dans une lessive de potasse caustique, et on filtre après un quart d'heure d'ébullition. La liqueur, ordinairement colorée en jaune, contient les deux acides à l'état de sels de potasse; neutralisée par l'acide acétique, et additionnée d'acétate de cuivre, elle donnera un précipité brun d'*apocrénate de cuivre*. Au liquide filtré, préalablement saturé par le carbonate d'ammoniaque, on ajoute de nouveau de l'acétate de cuivre; on obtient ainsi un précipité verdâtre de *crénate de cuivre*.

444. **Examen des gaz dissous.** — L'eau minérale, portée à l'ébullition dans un ballon muni d'un tube abducteur entièrement rempli de liquide (428, *fig.* 416), laisse dégager tous les gaz qu'elle tient en dissolution. On recueille ces gaz sur le mercure, et on détermine leur nature en suivant la marche décrite ci-après (Voy. n° 446 la manière de recueillir les gaz qui se dégagent spontanément des sources).

### III

#### ANALYSE DES MÉLANGES GAZEUX.

Manière de recueillir et de transvaser les gaz.

445. On peut réduire à trois les méthodes qu'on emploie pour recueillir les gaz. La première, peu usitée, consiste à les recevoir dans des ballons, munis de bons robinets et vidés préalablement au moyen de la machine pneumatique.

La seconde est fondée sur le déplacement de l'air par les gaz eux-mêmes qu'il s'agit de recueillir : on en fait usage lorsqu'on ne peut pas les recevoir sur l'eau ou sur le mercure, soit à cause de leur grande solubilité, soit à cause de l'action chimique qu'ils exercent sur ces liquides. Les gaz qui se distinguent par une pesanteur spécifique très-grande ou très-faible, sont particulièrement propres à être recueillis par cette méthode. Lorsque les gaz sont plus pesants que l'air, comme, par exemple, le chlore ou l'acide carbonique, on fait arriver jusqu'au fond de l'éprouvette où on veut les recueillir l'orifice du tube par où ils se dégagent, et l'on accélère le courant de gaz ;

l'air se déplace ainsi peu à peu à mesure que le gaz plus pesant s'élève dans l'éprouvette. On procède de même avec des gaz bien plus légers que l'air, comme par exemple l'hydrogène, seulement on renverse alors l'éprouvette, de manière que son ouverture soit tournée vers le bas.

D'après la troisième méthode, on recueille les gaz sur l'eau ou sur le mercure. C'est la plus usitée dans les laboratoires de chimie, et celle qui présente, dans les arts, les applications les plus fréquentes.

L'eau est moins avantageuse que le mercure pour la conservation des gaz, parce qu'elle permet la diffusion entre le gaz confiné sur elle et l'air extérieur. Aussi, lorsqu'il s'agit de conserver un gaz pendant quelque temps, est-il avantageux de le recueillir dans une fiole étroite qu'on bouche sous l'eau immédiatement après y avoir introduit le gaz, et qu'on tient ainsi renversée sur l'eau ; on peut même recouvrir le bouchon de cire à cacheter, s'il s'agit de conserver le gaz pendant très-longtemps.

Lorsqu'on opère sur les gaz, il est utile, dans beaucoup de cas, d'avoir un petit appareil qui permette de les recueillir et de les transvaser avec facilité. Voici un petit gazomètre (*fig. 117*) qu'on peut construire soi-même et qui remplit parfaitement ce but : il se compose d'un flacon *A* à large goulot et à tubulure latérale *a* en sa partie inférieure. Le goulot reçoit un bon bouchon percé de trois trous ; par celui du milieu passe un tube métallique *b* muni d'un robinet *v* et terminé par un entonnoir ; les deux autres trous sont traversés par des tubes de verre *c* et *d* recourbés à angle droit et garnis de robinets *h* et *h'* dans leur partie horizontale ; le tube *f* communique avec

la source du gaz ; le tube *g* le conduit du gazomètre dans les éprouvettes où il s'agit de l'essayer. Le tube métalli-

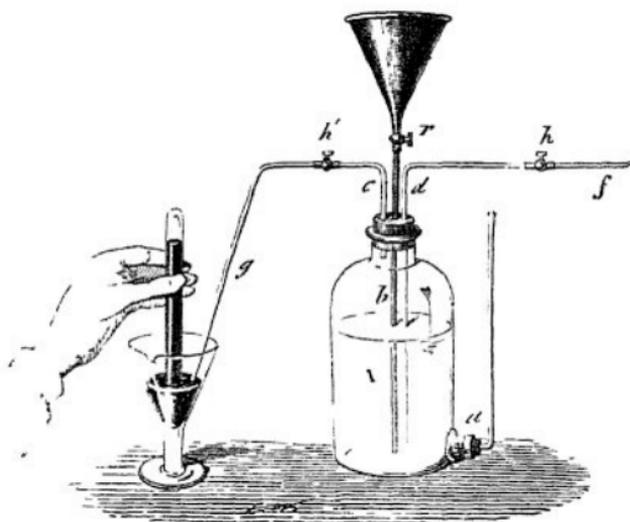


Fig. 117.

que *b* et le tube de verre *d* descendent jusqu'au fond du flacon, le tube *c* se termine immédiatement sous le bouchon. Dans la tubulure latérale *a* se trouve engagé un tube recourbé à angle droit, dont l'une des branches s'élève verticalement, l'autre étant fixée dans un bouchon sans trop de frottement, afin de permettre d'incliner à volonté la première branche.

Voici comment fonctionne cet appareil : on le remplit d'eau entièrement, de manière que le liquide s'échappe par les deux tubes *c* et *d* ; on ferme tous les robinets, puis, après avoir fixé en *h* le tube *f* qui amène le gaz à recueillir, on ouvre le robinet *h*, en inclinant, en même temps, la branche du tube fixé dans la tubulure *a*, afin que l'eau puisse s'écouler. Quand on a recueilli la quan-

tité de gaz voulue, on redresse le tube latéral et l'on ferme le robinet *h*.

Pour faire sortir le gaz, on ouvre le robinet *h'* ainsi que le robinet *r*, afin que l'eau de l'entonnoir vienne remplacer le gaz à mesure qu'il s'échappe. Le tube *g* conduit le gaz dans les éprouvettes où on l'examine.

446. Lorsque le gaz à recueillir se dégage d'une source quelconque, sous une certaine pression, on peut réunir entre eux, à l'aide d'ajutages de caoutchouc, un certain nombre de tubes de verre, étirés en leurs extrémités, de manière à pouvoir aisément les sceller et les détacher par un coup de chalumeau. On laisse d'abord passer le courant de gaz par ce système de tubes jusqu'à ce que tout l'air soit expulsé ; on ferme ensuite les bouts étirés des deux tubes extrêmes, puis on détache de la même manière chaque tube séparément. Afin d'empêcher que le gaz ne perce le verre ramolli par la chaleur, il faut avoir soin de verser sur le tube, avant de le dessouder, quelques gouttes d'éther dont l'évaporation refroidit assez le gaz intérieur, pour que le verre s'affaisse en dedans par le coup de chalumeau.

Dans les cas où la pression sous laquelle se dégage le gaz, ne suffit pas pour le faire passer par le système de tubes, on y supplée à l'aide d'une petite pompe pneumatique, qu'on fait fonctionner à l'extrémité opposée à celle par où entre le gaz.

Les gaz qui se dégagent sous l'eau, par exemple dans les marais, peuvent être recueillis dans de semblables tubes, à l'endroit même où ils prennent naissance. A cet effet, on scelle entièrement l'une des extrémités des tubes, on en étire l'autre de manière à lui donner la lar-

geur d'un mince col d'entonnoir, et l'on y fixe un entonnoir au moyen d'un ajutage de caoutchouc. Ensuite on remplit d'eau tout l'appareil, on le renverse sous l'eau, et l'on maintient l'entonnoir sur la place où se dégagent les bulles de gaz. Si, comme il arrive parfois, l'entrée du gaz, par l'ouverture étroite du tube effilé, s'opère difficilement, on y remédie en passant sous l'eau un fil métallique assez fort, et en l'agitant doucement dans l'ouverture. Quand le tube est plein de gaz, on le retire de l'eau, après l'avoir placé avec l'entonnoir sur une petite capsule, celle-ci contenant assez d'eau pour confiner le gaz, et l'on détache le tube par un coup de chalumeau, au-dessus de l'ajutage de caoutchouc. Il faut, lors de cette dernière opération, que le niveau intérieur de l'eau, dans l'entonnoir, soit plus élevé que le niveau extérieur, parce que sans cela l'excès de pression du gaz enfermé percerait infailliblement le verre ramolli par la chaleur.

Lorsque les gaz se décomposent par la chaleur, comme certains gaz organiques, ou qu'ils sont susceptibles de détoner, comme un mélange d'hydrogène et d'oxygène, il faut renoncer à sceller au chalumeau les tubes qui les renferment. Dans ce cas, on obtient encore une fermeture excellente, en serrant le caoutchouc avec un bon cordonnet de soie, entre l'entonnoir et l'effilure du tube, coupant le caoutchouc au-dessous de cette ligature, et trempant le bout coupé dans de la cire fondue.

447. Lorsqu'il s'agit de transvaser un gaz d'une éprouvette dans une autre, il y a de l'avantage à se servir d'une pipette dont la forme est représentée par la figure ci-jointe. Cette pipette dispense de l'emploi de grandes

cuves pneumatiques et permet d'opérer avec facilité les transvasements sur les moindres quantités possibles

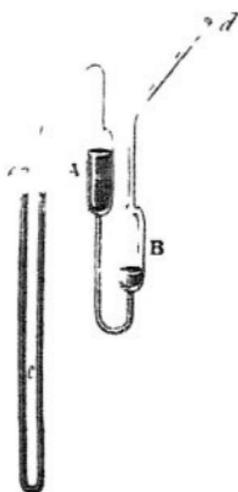


Fig. 118.

de liquide intercepteur. A cet effet, on commence par remplir de liquide la boule A en aspirant avec la bouche à l'orifice *d*, après avoir enfoncé les deux branches *c* au-dessous du niveau du liquide de la cuve. On introduit ensuite l'extrémité ouverte *e* dans l'éprouvette d'où l'on veut extraire le gaz, et l'on aspire de nouveau en *d*; de cette manière le liquide intercepteur passe de A en B, et se trouve lui-même remplacé dans la boule A par le gaz; pour faire sortir ensuite celui-

ci de la pipette, on n'a qu'à y souffler par l'orifice *d*. On peut ainsi introduire dans la pipette et en retirer toutes les quantités de gaz voulues (M. ETTLING).

Pour introduire dans un gaz certains liquides, par exemple de la potasse, qu'on veut y faire réagir, on se sert d'une simple pipette (fig. 119) dont la pointe recourbée puisse s'engager dans l'éprouvette renfermant le gaz.



Fig. 119.

#### Classification des gaz.

448. On peut, pour les besoins de l'analyse, diviser les gaz en deux groupes, suivant qu'on peut ou non les absorber par une dissolution de potasse, ainsi que l'indique le tableau suivant :

## PREMIER GROUPE.

GAZ NON ABSORBABLES PAR UNE DISSOLUTION DE POTASSE.

		A. <i>Entretien la combustion.</i>
Gaz non inflammables.	}	Oxygène.
		Protoxyde d'azote.
		B. <i>Empêchant la combustion.</i>
		Bi-oxyde d'azote.
		Azote.
		A. <i>Précipitant l'eau de chaux après la combustion.</i>
Gaz inflammables.	}	Oxyde de carbone.
		Gaz des marais.
		Gaz oléfiant.
		B. <i>Ne précipitant pas l'eau de chaux après la combustion.</i>
		Hydrogène.
		Hydrogène phosphoré.
		Hydrogène arsénié.
		Hydrogène antimonié.

## DEUXIÈME GROUPE.

GAZ ABSORBABLES PAR UNE DISSOLUTION DE POTASSE.

		A. <i>Ne fumant pas à l'air.</i>
Gaz non inflammables.	}	Gaz ammoniac.
		Gaz sulfureux.
		Gaz carbonique.
		Chlore.
		B. <i>Fumant à l'air.</i>
		Gaz chlorhydrique.
		Gaz bromhydrique.
		Gaz iodhydrique.
		Gaz fluosilicique.
		Gaz chloroborique.
		Gaz fluoborique.
Gaz inflammables.	}	Gaz sulfhydrique.
		Cyanogène.
		Gaz cyanhydrique.

## PREMIER GROUPE.

Gaz non absorbables par une dissolution de potasse.

449. On commence par séparer les gaz du deuxième groupe en les absorbant par une dissolution de potasse; sur la partie non absorbable, on fait les expériences suivantes :

1° Plonger dans le gaz une allumette brûlante, pour voir si sa combustion est activée (*oxygène et protoxyde d'azote*), si elle s'éteint (*azote et bi-oxyde d'azote*), ou si le mélange s'enflamme (*oxyde de carbone, gaz des marais, gaz oléfiant, hydrogène, hydrogène, phosphoré, arsénié, ou antimonié*).

2° Dans le cas où le gaz est inflammable, observer de quelle couleur est la flamme (*hydrogène, bleuâtre, pâle, peu éclairante : oxyde de carbone, bleue; gaz oléfiant, blanc jaunâtre, très-éclairante; gaz des marais, bleuâtre, peu éclairante*). Si le gaz produit une explosion par l'approche de l'allumette enflammée, cela indique la présence de l'*oxygène* et de l'*hydrogène* ou de l'*oxygène* et d'un *gaz hydrogéné*.

3° Observer si le gaz, en brûlant, répand des fumées blanches (*hydrogène phosphoré, flamme très-vive et très-éclairante, avec fumées blanches et épaisses d'acide phosphorique; hydrogène arsénié, flamme jaune livide, bordée de bleu, avec fumées blanches d'acide arsénieux, en même temps qu'il se développe une odeur alliacée, et qu'il se dépose sur les parois du tube un précipité brun marron; hydrogène antimonié, flamme bordée de bleu, avec fumées blanches d'oxyde d'antimoine, et dépôt noir sur les parois du tube*).

4° Observer si le gaz, après la combustion, trouble l'eau de chaux, par suite de la production de l'acide carbonique (*oxyde de carbone, gaz des marais, gaz oléfiant*).

5° Observer si le gaz devient rutilant par l'introduction de l'air : présence du *bi-oxyde d'azote*.

S'il ne devient pas rutilant, observer si cet effet se produit par l'introduction du bi-oxyde d'azote : présence de l'*oxygène*.

6° Agiter le gaz avec une solution de nitrate d'argent, pour voir s'il se produit un précipité noir (*hydrogène phosphoré, arsénié, cu phosphoré*).

7° Agiter le gaz avec une solution de bichlorure de mercure. *Hydrogène phosphoré*, précipité jaune; *hydrogène arsénié*, précipité jaune brunâtre; *hydrogène antimonié*, précipité blanc.

8° Mélanger le gaz (sur l'eau) avec son volume de chlore. S'il est absorbé, à la lumière diffuse, en produisant de l'acide chlorhydrique, et sans qu'il trouble ensuite l'eau de chaux, il renferme de l'*hydrogène libre*; s'il produit (avec un peu moins de son volume de chlore) des gouttelettes huileuses qui nagent sur l'eau, et communiquent à l'eau une odeur éthérée, il contient du *gaz oléfiant*; s'il donne avec le chlore humide, au soleil, de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique troublant l'eau de chaux, il peut renfermer du *gaz des marais* ou de l'*oxyde de carbone*.

9° Introduire dans le mélange gazeux une solution de protochlorure de cuivre (ou de protosulfite de cuivre) dans l'ammoniaque : l'*oxygène* et l'*oxyde de carbone* l'absorbent, le premier en bleuissant la solution.

Voici les caractères distinctifs des gaz du premier groupe :

*Gaz non inflammables entretenant la combustion.*

**Oxygène.** — Il est inodore et sans saveur, rallume avec vivacité une allumette présentant encore quelques points en ignition, rend le bi-oxyde d'azote rutilant; il est absorbé par le phosphore, par les sulfures alcalins, par une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre, et par une solution ammoniacale de protosulfate de cuivre.

**Protoxyde d'azote.** — Il est légèrement odorant et d'une saveur sucrée; rallume une allumette présentant quelques points en ignition, mais avec moins de vivacité que l'oxygène, et ne rend pas rutilant le bi-oxyde d'azote. Chauffé au rouge dans une cloche courbe, avec du potassium ou du sulfure de baryum, il laisse un résidu d'azote dont le volume est égal à celui du protoxyde employé.

*Gaz non inflammables empêchant la combustion.*

**Bi-oxyde d'azote.** — Il est incolore et devient rutilant au contact de l'air ou de l'oxygène pur, en se transformant en vapeurs hyponitriques dont l'odeur est suffocante. Il est absorbé par les sels de fer au minimum, et leur communique une couleur brune ou noire.

**Azote.** — Il est incolore, insoluble dans l'eau, l'alcool, et les dissolutions des sels de fer au minimum; il éteint

les corps en combustion, ne rougit pas le tournesol et ne trouble pas l'eau de chaux.

*Gaz inflammables troublant l'eau de chaux après la combustion.*

**Oxyde de carbone.** — Il est incolore, inodore. presque insoluble dans l'eau; il brûle avec une belle flamme bleue, est absorbé par une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre, est absorbé à une température élevée par le potassium, et donne avec le chlore humide de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique.

**Gaz des marais.** — Il est incolore et inodore, brûle avec une flamme bleuâtre peu éclairante, n'est pas absorbé par l'acide sulfurique fumant, et donne par le chlore humide, au soleil, de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique.

**Gaz oléfiant.** — Il est incolore et d'une odeur désagréable, brûle avec une flamme blanc jaunâtre très-éclairante, et donne avec le chlore un liquide huileux, d'une odeur éthérée (liqueur des Hollandais). Il est absorbé par l'acide sulfurique fumant.

*Gaz inflammables ne troublant pas l'eau de chaux après la combustion.*

**Hydrogène.** — Il est inodore (les substances étrangères lui donnent ordinairement une légère odeur), insoluble dans l'eau, et brûle avec une flamme bleuâtre, pâle, peu éclairante. Il produit de l'acide chlorhydrique sans

acide carbonique, lorsqu'on le mêle à la lumière diffuse avec son volume de chlore.

**Hydrogène phosphoré.** — Il est incolore et d'une odeur alliagée; il est inflammable, et brûle, par l'approche d'un corps en combustion, avec une flamme très-vive et très-éclairante, en répandant des fumées épaisses d'acide phosphorique, sans odeur; il brûle aussi au contact du chlore gazeux. Quand on y fait entrer quelques gouttes d'acide nitrique, il devient spontanément inflammable à l'air; agité avec de l'acide chlorhydrique fumant, il perd cette propriété en déposant un peu de phosphure d'hydrogène solide, de couleur jaune. Il précipite le nitrate d'argent en noir, et le bichlorure de mercure en jaune.

**Hydrogène arsénié.** — Il est très-vénéneux, incolore, d'une odeur nauséabonde fort repoussante; il brûle avec une flamme livide, bleuâtre, en répandant une odeur d'ail et des fumées d'acide arsénieux. Il produit dans le nitrate d'argent un précipité noir d'argent métallique, tandis qu'il reste de l'acide arsénieux en dissolution; il précipite le bichlorure de mercure en jaune brun. La chaleur rouge le décompose en gaz hydrogène et en arsenic métallique.

**Hydrogène antimonié.** — Il est incolore, d'une odeur nauséabonde, et brûle avec une flamme bleuâtre sans répandre d'odeur, mais en donnant des fumées d'oxyde d'antimoine. Il produit dans le nitrate d'argent un précipité noir d'antimoniure d'argent, et précipite en blanc le bichlorure de mercure. La chaleur rouge le décompose en gaz hydrogène et en antimoine métallique.

## DEUXIÈME GROUPE

Gaz absorbables par une dissolution de potasse.

450. L'analyse qualitative des gaz de ce groupe peut s'effectuer sur la solution de potasse par laquelle on les a absorbés; car, à part l'ammoniaque, ils donnent avec elle des sels qu'on reconnaît à l'aide des réactions indiquées dans la deuxième partie. Quelquefois, cependant, il est plus facile de reconnaître par des réactions spéciales certains d'entre les gaz du deuxième groupe recueillis sur le mercure. Le chlore est le seul des gaz cités qui soit coloré.

Voici par quelles expériences on découvre les gaz du deuxième groupe :

1° Laisser échapper un peu de gaz dans l'air, pour voir s'il répand des fumées acides. *Gaz chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, fluosilicique, chloroborique, fluoborique*). Ces gaz se dissolvent promptement dans l'eau.

2° Dans le cas où il y a des fumées, introduire dans le mélange quelques bulles de chlore, pour voir s'il y a coloration (*gaz bromhydrique et iodhydrique*).

3° Dans le cas où il n'y a pas de fumées acides, introduire dans le gaz du papier de tournesol humecté, pour voir s'il rougit (*gaz sulfhydrique, sulfureux ou carbonique*); si le papier ne rougit pas, y introduire un papier rouge pour voir s'il bleuit (*ammoniaque*).

4° Essayer si le gaz est combustible (*hydrogène sulfuré*, brûlant avec une flamme bleue et répandant une odeur sulfureuse; *gaz cyanhydrique*, brûlant avec une flamme bleuâtre, et donnant du gaz carbonique qui trouble l'eau de chaux; *cyanogène*, brûlant avec une flamme pourpre,

et précipitant l'eau de chaux après la combustion).

5° Agiter le gaz avec l'eau de chaux, après avoir fait absorber par l'eau seule les autres gaz acides; s'il y a un trouble, *gaz carbonique*.

6° Agiter le gaz avec une solution d'acétate de plomb; le *gaz sulfhydrique* précipite en noir.

7° Introduire dans le gaz une baguette de verre, enduite de bi-oxyde de plomb puce humide : le *gaz sulfureux* s'absorbe en produisant du sulfate de plomb.

Voici les caractères distinctifs des gaz du deuxième groupe :

*Gaz non inflammables ne fumant pas à l'air.*

**Gaz ammoniac.** — Il est incolore, d'une odeur forte et suffocante; il présente une réaction alcaline très-prononcée avec le tournesol et le curcuma, répand d'épaisses fumées par le contact de l'acide chlorhydrique, et est absorbé par l'eau en quantité considérable.

**Gaz sulfureux.** — Il est incolore, et a l'odeur forte et piquante du soufre en combustion. Il est fort soluble dans l'eau. La solution, traitée par le chlore ou l'acide nitrique, donne de l'acide sulfurique, reconnaissable par les sels de baryte; mêlée avec de l'acide chlorhydrique, elle donne, avec le zinc, du gaz hydrogène et du gaz sulfhydrique, qui noircit les sels de plomb. Le gaz sulfureux est absorbé par le bi-oxyde de plomb puce, avec lequel il donne du sulfate de plomb.

**Gaz carbonique.** — Il est incolore, rougit légèrement

le tournesol et éteint les corps en combustion. Il donne avec l'eau de chaux un précipité blanc insoluble dans l'eau, soluble dans un excès d'acide carbonique.

**Chlore.** — Il est jaune verdâtre et d'une odeur suffocante. L'eau en dissout environ trois fois son volume à la température ordinaire. Il détruit entièrement les couleurs végétales, et les blanchit. Il se dissout complètement dans la potasse, même après avoir été chauffé. La solution donne, avec les sels d'argent, la réaction des chlorures ; toutefois, une certaine quantité d'argent reste dans la liqueur sans être précipitée. L'arsenic et l'antimoine en poudre fine brûlent avec ignition dans le gaz.

*Gaz non inflammables fumant à l'air.* — Ils sont extrêmement acides, et fort solubles dans l'eau.

**Gaz chlorhydrique.** — Il est incolore ; sa dissolution donne les réactions caractéristiques des chlorures, surtout avec les sels d'argent. Le gaz n'est pas coloré par l'introduction d'un peu de chlore.

**Gaz bromhydrique.** — Il est incolore ; sa dissolution donne les réactions des bromures, surtout avec les sels d'argent. Lorsqu'on introduit du chlore dans le gaz, celui-ci se décompose en acide chlorhydrique et en vapeurs rouges de brome.

**Gaz iodhydrique.** — Il est incolore ; sa dissolution donne les réactions des iodures, surtout avec les sels d'argent. Lorsqu'on introduit du chlore dans le gaz, ce-

lui-ci se décompose en acide chlorhydrique et en vapeurs violettes d'iode, qui bleussent l'empois d'amidon.

**Gaz fluosilicique.** — Il est incolore, et donne, avec l'eau qui l'absorbe, un dépôt de silice gélatineuse et une dissolution d'acide fluosilicique, qui précipite en blanc cristallin le chlorure de baryum.

**Gaz fluoborique.** — Il est incolore, et le plus fumant de tous les gaz; il noircit et carbonise le papier. L'eau qui l'absorbe le décompose en acide fluorhydrique et en acide borique, qui se dépose en paillettes, si l'on emploie peu d'eau (voy. les réactions de l'acide borique, p. 322).

**Gaz chloroborique.** — Il est incolore, et donne avec l'eau une solution renfermant de l'acide chlorhydrique et de l'acide borique.

*Gaz inflammables.*

**Gaz sulfhydrique.** — Il est incolore, et d'une odeur fétide d'œufs pourris; il brûle avec une flamme bleue, en répandant une odeur sulfureuse, et en produisant ordinairement un dépôt de soufre. Il noircit l'argent, et précipite en noir les sels de plomb. Le chlore et l'acide sulfureux humide le décomposent en produisant un dépôt de soufre.

**Cyanogène.** — Il est incolore, et d'une odeur pénétrante particulière qui affecte les yeux; il brûle avec une flamme pourpre, et précipite l'eau de chaux après la

combustion; il n'est presque pas absorbé par l'oxyde de mercure. En se dissolvant dans la potasse, il la colore en jaune, puis en brun noir; il se comporte de même avec une solution d'ammoniaque; les solutions renferment du cyanure. L'eau en dissout un peu plus de quatre fois son volume, et en prend l'odeur caractéristique.

**Gaz cyanhydrique.** — Il est excessivement vénéneux et cause des vertiges quand on le respire en très-petite quantité; il présente une odeur d'amandes amères, est absorbé par l'oxyde de mercure rouge humide, et se dissout dans la potasse sans la noircir, en donnant du cyanure (voy. les réactions des cyanures, p. 344).

#### IV

##### RECHERCHE TOXICOLOGIQUE DE L'ARSENIC.

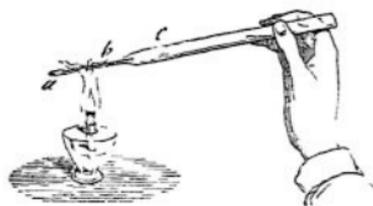
451. Au point de vue chimique, l'arsenic libre ou combiné est facile à reconnaître. Sa volatilité, l'odeur alliagée qu'il répand au contact des charbons ardents, permettent de le distinguer aisément des corps avec lesquels il présente le plus d'analogie. Les réactions que nous avons décrites suffisent, dans la plupart des cas, pour en démontrer la présence dans une dissolution.

Il n'en est plus ainsi lorsque l'arsenic est incorporé aux tissus de l'organisme, ou mélangé avec des matières organiques qui en masquent les propriétés. Le monstrueux abus dont il est souvent l'objet, donne un intérêt particulier aux procédés qu'on met en usage pour en accuser les moindres traces.

Dans toute expertise, on doit chercher d'abord s'il

existe du poison en nature dans les matières incriminées. Lorsqu'on rencontre, soit dans les matières vomies, soit dans l'estomac ou les intestins, de petites masses blanchâtres qu'on soupçonne être de l'acide arsénieux, on les met de côté pour les soumettre aux essais indiqués plus bas. Dans le cas contraire, on triture ces matières, on les délaye dans l'eau froide, puis on décante après que les parties les plus lourdes se sont déposées; on retire de ce dépôt, par des moyens mécaniques, toutes les parties suspectes.

Pour reconnaître si celles-ci se composent d'acide arsénieux, on en introduit une parcelle au fond d'un petit tube étiré en pointe (*fig. 120*), et l'on place par-dessus



*Fig. 120.*

une petite esquille de charbon. A l'aide d'une lampe à alcool, on chauffe au rouge, d'abord la partie occupée par le charbon *b*, puis celle qui contient la matière suspecte *a*; la pointe effilée

s'affaîssera alors dans la flamme, l'acide arsénieux volatilisé, passant en vapeur sur le charbon incandescent, sera réduit, et l'on verra se déposer, dans la partie froide du tube *c*, un anneau d'arsenic, sous la forme d'un miroir métallique brun noir, très-brillant. Mais, pour que la preuve soit entière, cet anneau a encore besoin d'être soumis à quelques essais que nous indiquerons plus loin.

452. La recherche de l'arsenic absorbé et répandu au sein des tissus, exige d'autres manipulations préparatoires. Les propriétés chimiques de l'agent toxique sont alors entièrement dissimulées par les substances organi-

ques auxquelles il est incorporé, et aucun réactif n'en peut directement accuser la présence. Il faut donc nécessairement isoler la matière toxique, et la ramener à ne plus faire partie que d'une solution où ne se trouvent que des matières minérales.

Pour atteindre ce but, on a suivi deux méthodes. Par la première, on a voulu détruire la matière organique, et dégager ainsi le poison de cette matière qui, par sa masse ou par sa nature, empêche les réactifs de le déceler. La seconde ne se propose pas précisément de détruire la matière organique, mais de la désagréger ou de la dénaturer par des dissolvants ou des agents oxydants énergiques, de dégager ainsi l'arsenic de ses liens, afin de le rendre décelable et même de le volatiliser.

Les divers procédés décrits ci-après se rapportent à l'une ou à l'autre de ces méthodes. On en fait usage, non-seulement pour rechercher l'arsenic, mais aussi l'antimoine, le mercure, le plomb, le cuivre, le zinc, et, en général, tous les poisons minéraux incorporés dans des matières organiques.

**433. Première méthode.** — Elle comprend les procédés de destruction plus ou moins complète de la matière organique par le nitrate de potasse, par l'acide nitrique par l'acide sulfurique.

**434. Déflagration avec le nitrate de potasse.** — Dans ce procédé, la matière organique est mêlée de nitrate de potasse; le tout, étant desséché, est projeté dans un creuset chauffé. L'acide nitrique, par son oxygène, brûle la matière organique, de telle sorte que l'arsenic se trouve dans le résidu à l'état d'arséniate de potasse, et par con-

séquent dans l'état le plus convenable à l'action facile des réactifs. Cette manière d'opérer a l'inconvénient d'exiger des masses énormes de nitrate, et d'occasionner des pertes sensibles d'arsenic, par suite de la violente déflagration qui se produit.

455. *Attaque par l'acide nitrique.* — On a proposé d'attaquer les matières suspectes par l'acide nitrique pur, et d'évaporer le tout à siccité à une chaleur ménagée. L'action est assez modérée au début, mais, vers la fin de l'évaporation, lorsque le mélange desséché atteint une certaine température, une déflagration assez vive peut se produire et occasionner des pertes. On a paré à cet inconvénient, en ajoutant un peu d'acide sulfurique à l'acide nitrique (M. Filhol); mais, comme les matières soumises à ce traitement contiennent ordinairement du chlorure de sodium, de l'eau régale peut se produire, et une partie de l'arsenic se volatiliser à l'état de chlorure.

456. *Carbonisation par l'acide sulfurique.* — Le foie, la rate, les intestins, ainsi que le sang, étant les parties qui renferment ordinairement l'arsenic en plus forte proportion, c'est sur elles qu'il faut opérer de préférence. Ces parties, préalablement divisées, sont traitées par environ le sixième de leur poids d'acide sulfurique chimiquement pur. Sous l'influence de la chaleur, le tout se liquéfie et, par une évaporation ménagée dans une capsule de porcelaine, ou mieux dans une cornue munie d'un récipient (comme le veut le rapport fait à l'Académie des sciences par M. Regnault), il ne reste pour résidu qu'une matière noire, charbonneuse, que l'on dessèche complètement. La destruction partielle de la matière organique est déterminée par une partie de l'oxygène de l'acide sul-

furique, qui est ramené en acide sulfureux, lequel se dégage. Le résidu charbonneux est ensuite recueilli avec soin, pulvérisé, et mélangé avec une quantité d'acide nitrique pur égale au poids de l'acide sulfurique employé; on fait bouillir, et l'on évapore la totalité de l'acide à une douce chaleur. Le nouveau résidu est alors repris par l'eau pure et bouillante, qui dissout l'acide arsénique produit par l'action de l'acide nitrique sur l'arsenic métallique; finalement, à l'aide d'un filtre, on sépare de la liqueur les parties solides. Si l'opération a été bien conduite, on obtient ainsi une liqueur incolore et parfaitement limpide.

On peut reprocher à ce procédé plusieurs causes de pertes. D'abord, par l'action de l'acide sulfurique sur les matières qui contiennent du chlorure de sodium, il se dégage de l'acide chlorhydrique qui peut entraîner de l'arsenic à l'état de chlorure. D'un autre côté, il est impossible, même par plusieurs lavages à l'eau chaude, de priver le charbon de l'acide qui y adhère, et par conséquent de tout l'acide arsénique (MM. Malaguti et Sarzeaud) (1).

**457. Deuxième méthode.** — Les divers procédés qui se rapportent à cette méthode ont pour objet de désorganiser les matières organiques par le chlore, ou de les détruire partiellement par l'eau régale, ou par l'acide chlorhydrique et le chlorure de potasse.

**458. Attaque par le chlore.** — Ce procédé consiste à

(1) Des essais comparatifs démontrent qu'on ne retrouve environ que les  $\frac{2}{5}$  de l'arsenic par le procédé du nitre, les  $\frac{3}{5}$  par le procédé de l'acide nitrique, et les  $\frac{3}{5}$  également par le procédé de l'acide sulfurique; la perte ne s'élève pas à plus de  $\frac{1}{3}$  par le procédé décrit plus bas, au n° 461. (MM. MALAGUTI et SARZEAUD.)

traiter la matière très-divisée par le chlore gazeux en présence de l'eau (M. Jacquelin, Orfila). On peut aussi dissoudre la matière organique dans le moins de potasse caustique possible, et faire ensuite agir le chlore (M. Wœhler). Le chlore excédant ayant été chassé par une douce chaleur, on filtre pour séparer le magma qui se forme, et dans la liqueur on recherche l'arsenic, soit par l'appareil de Marsh directement, soit par l'hydrogène sulfuré. Il n'est pas avantageux d'introduire la liqueur directement dans l'appareil de Marsh, la mousse qui se produit ne pouvant pas être évitée. Pour faire agir l'hydrogène sulfuré, il vaut mieux porter la liqueur à 70°, et, après l'avoir saturée de ce gaz, l'abandonner pendant vingt-quatre heures dans un vase fermé ; puis, chasser le gaz excédant par une douce chaleur, et recueillir le précipité de sulfure d'arsenic sur un filtre. Cependant, comme en se précipitant le sulfure entraîne de la matière organique, il est bon d'introduire le filtre avec le précipité dans un creuset de porcelaine fine, d'y verser de l'acide nitrique concentré, et, lorsque tout est dissous en une liqueur homogène, de saturer par du carbonate de soude pur et d'évaporer à siccité. En élevant ensuite la température jusqu'à la fusion du nitrate de soude, on obtient, sans déflagration, un résidu parfaitement blanc qui contient l'arsenic à l'état d'arséniate ; il suffit alors d'ajouter de l'acide sulfurique pour chasser tout l'acide nitrique et l'acide nitreux (il provient d'une partie du nitrate de soude décomposé), de reprendre par l'eau et d'introduire dans l'appareil de Marsh (1). (M. WÖHLER.)

Ce procédé, ne déterminant pas la dissolution totale de

(1) Si, après le traitement par l'eau, on remarque un résidu blanc

la matière organique, expose à perdre une partie de l'arsenic qui peut rester engagée dans la partie non dissoute.

(MM. MALAGUTI ET SARZEAUD.)

459. *Attaque par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse.* — On mélange, dans une grande capsule de porcelaine, la matière suspecte, bien divisée, avec de l'acide chlorhydrique pur et avec de l'eau, de manière à réduire le tout en une bouillie claire ; la quantité d'acide chlorhydrique doit être à peu près égale à celle des matières organiques supposées sèches. La capsule étant chauffée au *bain-marie* (1), on y projette, de cinq en cinq minutes, en ayant soin de bien remuer, du chlorate de potasse pur par portions de 3 à 6 décigrammes. Ce traitement doit être continué jusqu'à ce que toute la matière soit réduite en un liquide homogène coloré en jaune clair. Ce résultat obtenu, on chauffe encore pendant quelques instants, et, après le refroidissement, on filtre sur du papier préalablement mouillé. Le résidu doit être lavé à l'eau bouillante, jusqu'à ce que le liquide qui filtre n'ait plus qu'une faible réaction acide ; toutes les liqueurs sont alors réunies dans une capsule de porcelaine, et réduites au volume d'un demi-litre par l'évaporation au *bain-marie*. Dans le liquide ainsi concentré, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à refus, on laisse

insoluble, il y a lieu de s'assurer si c'est de l'antimoine à l'état d'acide antimonique.

(1) Comme on n'opère pas en vase clos, on doit bien se garder de chauffer à feu nu, car on s'exposerait à perdre de l'arsenic par volatilisation. Il ne faut jamais perdre de vue la volatilité du chlorure d'arsenic, et sa formation possible toutes les fois que les acides arsénieux ou arsénique se trouvent à une certaine température en présence d'acide chlorhydrique concentré.

déposer pendant vingt-quatre heures, puis on recueille le précipité sur un filtre et on le soumet au traitement qui sera indiqué plus bas.

Ce procédé, fort usité en Allemagne, paraît donner de bons résultats dans la plupart des cas.

460. *Procédé de M. Schneider.* — Ce procédé a pour objet de séparer l'arsenic d'avec les matières organiques en le volatilisant sous forme de chlorure. Dans ce but, la matière organique, convenablement divisée, est introduite dans une cornue avec une quantité assez grande de chlorure de sodium fondu, et avec assez d'eau pour que le tout y soit immergé. La cornue est mise en communication avec un récipient refroidi, et celui-ci, par un tube à deux branches, avec un petit ballon qui contient de l'eau. Par le tube en S qui est adapté à sa tubulure, on verse de l'acide sulfurique dans la cornue et l'on met le feu. L'addition de l'acide sulfurique et l'action du feu sont continuées tant que le produit distillé se colore en jaune par l'acide sulfhydrique. Par là, l'acide chlorhydrique naissant réduit l'acide arsénieux en chlorure, et l'entraîne dans le récipient. Le produit distillé peut être directement introduit dans l'appareil de Marsh, mais il vaut mieux précipiter d'abord l'arsenic par l'hydrogène sulfuré.

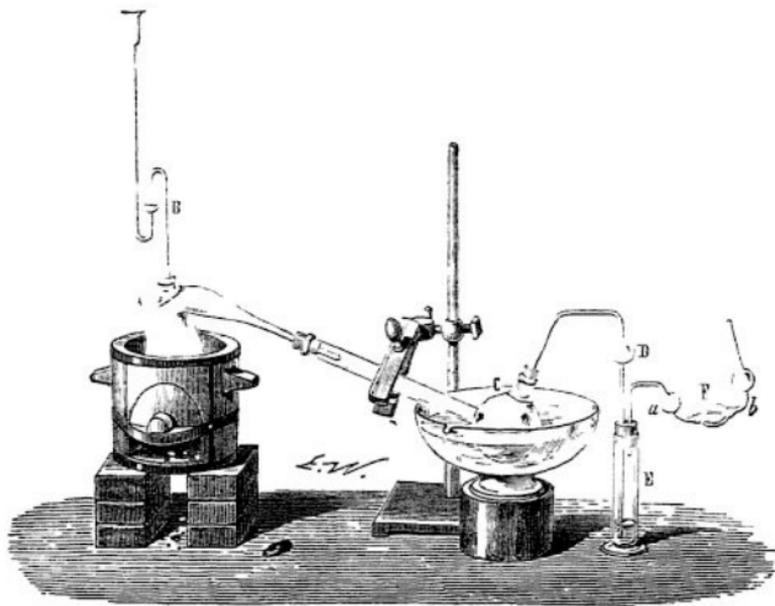
Ce procédé est aussi simple qu'expéditif. Toutefois, le résidu dans la cornue retient des traces d'arsenic que l'appareil de Marsh décèle. Il faut noter aussi, que l'acide chlorhydrique n'a pas d'action sur le sulfure d'arsenic, et que, par suite de la putréfaction, l'acide arsénieux peut être transformé partiellement en sulfure.

(M. BÉCHAMP.)

461. *Procédé de MM. Malaguti et Sarzeaud modifié par*

*M. Béchamp* (1). — Ce procédé repose sur l'action oxydante de l'eau régale, et sur la possibilité de transformer l'acide arsénieux en chlorure d'arsenic, par l'acide chlorhydrique, même en présence de l'eau. Voici la manière d'opérer :

Dans la cornue A (*fig. 121*), d'un litre de capacité, on



*Fig. 121.*

introduit d'abord 200 à 250 grammes de la matière suspecte (2), et les deux tiers de son poids d'une eau régale

(1) Nous recommandons tout particulièrement ce procédé que nous avons employé à l'exclusion de tout autre, et toujours avec avantage, dans les nombreuses expertises légales qui nous ont été confiées.

(2) La matière est supposée fraîche ; si elle a été desséchée, elle doit être employée en moindre quantité. On peut admettre qu'une partie de matière animale sèche est équivalente à 5 de matière fraîche ; c'est-à-dire qu'au lieu de 200 grammes de matière fraîche, on prendra 40 à 45 grammes de matière desséchée. L'état dans lequel se trouvent les matières à examiner nécessite quelquefois leur dessiccation préalable ; sous ce rapport plusieurs cas peuvent se présenter :

formée de 2 parties d'acide nitrique et de 3 parties d'acide chlorhydrique. On adapte le récipient et le tube en S obturé par un peu d'acide sulfurique concentré, et on relie à l'appareil les pièces D, E, F, en ayant soin d'éviter l'emploi de tubes en caoutchouc vulcanisé. L'éprouvette E contient de l'eau en quantité suffisante pour remplir la boule D; on met également de l'eau jusqu'au niveau *ab* dans le tube à trois boules F. Cela fait, on place quelques charbons autour du cône de tôle sur lequel repose la cornue. Bientôt la réaction commence; du chlore, des vapeurs nitreuses et d'autres gaz se dégagent; ces gaz sont lavés dans l'eau qui est en E et en F; ils sont souvent si abondants qu'ils pourraient chasser l'eau du tube F, si la boule B n'était pas assez grande. S'il y avait reflux, il est clair que la boule D s'opposerait au passage de E en C. Il y aura donc toujours assez d'eau en E et en F, pour laver les gaz, et retenir le chlorure d'arsenic qui pourrait se dégager. En général, cependant, cette eau ne contient

1° Les viscères à analyser proviennent d'une victime qui a succombé récemment, ne sont pas encore entrés en putréfaction, et pour leur conservation on n'a pas employé d'alcool.

2° Les viscères à analyser ont subi un commencement de putréfaction, ou sont déjà en pleine décomposition.

3° Les viscères ont été conservés dans l'alcool.

4° Les viscères sont réduits à l'état de terreau.

Dans le premier et le dernier cas, il n'y a aucune opération préliminaire à faire subir aux viscères, si ce n'est de les diviser pour les introduire dans l'appareil distillatoire. Dans les deuxième et troisième cas, il est indispensable de les dessécher au bain-marie le plus complètement possible; car, dans ces deux cas, par l'action de l'eau régale, il se développe un composé étheré qui détermine un boursoufflement extrêmement tumultueux. Malgré la dessiccation préalable, ce composé à odeur étherée se développe encore quelquefois; il faut alors que l'opération soit conduite avec la plus grande lenteur.

pas d'arsenic; cela tient sans doute à la richesse de l'eau régale en acide nitrique, qui ne permet pas la formation du chlorure d'arsenic. Le dégagement des gaz cesse ordinairement à l'instant où la matière est totalement dissoute, sauf les corps gras. Cette dissolution étant complète, on porte pendant quelques instants la liqueur à l'ébullition (1).

Le feu ayant été retiré, la cornue étant refroidie et vidée dans une capsule de porcelaine, on sépare la matière grasse en filtrant la liqueur acide sur du verre pilé, et on la lave avec les eaux de l'appareil condenseur. Tous les liquides sont alors reversés dans la cornue où l'on a d'abord introduit 40 à 50 grammes de chlorure de sodium fondu. Les pièces de l'appareil étant réunies et de l'eau introduite dans l'éprouvette E, on procède à la distillation jusqu'à ce que les trois cinquièmes au moins du contenu de la cornue aient passé, puis on laisse refroidir et on met à part le produit distillé ordinairement exempt d'arsenic, pour la raison indiquée plus haut. Toutes les pièces de l'appareil étant de nouveau ajustées, un peu d'eau ayant été versée dans l'éprouvette et dans le tube à trois boules, on ajoute au contenu de la cornue 40 à 50 grammes d'acide chlorhydrique fumant, et, le liquide étant en légère ébullition, on verse peu à peu, par le tube en S, 70 à 80 grammes d'acide sulfurique concentré. Chaque addition d'acide sulfurique détermine une élévation de

(1) Lorsque la matière est fraîche, qu'il s'agisse du sang, du foie ou de la rate, du cœur ou du poumon, de l'estomac ou des intestins, on opérera absolument comme il vient d'être dit. Mais si la matière suspecte était ou avait dû être desséchée, on y ajoutera assez d'eau pour l'amener à un état d'hydratation analogue à celui où elle aurait été à l'état frais

température assez grande. et un dégagement abondant de gaz chlorhydrique qui entraîne le chlorure d'arsenic. Tout l'acide sulfurique étant employé, la distillation est poussée jusqu'à siccité, en s'arrêtant toutefois au moment où de l'acide sulfureux commence à se dégager, ce que l'on reconnaît aux vapeurs blanches qui apparaissent dans la cornue.

La distillation achevée, l'appareil démonté, on trouve ordinairement, dans le liquide que contient le récipient, une matière huileuse chlorée qui se fige peu à peu. Si cela est, il faut filtrer la liqueur acide sur du verre pilé; on rince le récipient avec l'eau de l'appareil DEF, et finalement tout l'appareil condenseur avec un peu d'eau distillée; ces eaux servent, à leur tour, à laver l'entonnoir garni de verre pilé.

Le liquide (A) de la première phase, et celui (B) de la seconde sont saturés de gaz sulfhydrique et abandonnés ainsi pendant vingt-quatre heures dans un vase fermé; après cela, le gaz sulfhydrique excédant est chassé par une douce chaleur. La liqueur étant complètement éclaircie, le précipité est recueilli sur un petit filtre. Généralement le liquide (A) ne laisse déposer qu'un précipité de soufre, mais c'est dans le liquide (B) que se dépose tout le sulfure d'arsenic (1).

Les vases dans lesquels le précipité s'est formé et le filtre sur lequel le sulfure a été recueilli, sont lavés avec

(1) Il faut remarquer que l'hydrogène sulfuré, comme réactif de l'arsenic, a ses limites, qui dépendent à la fois de la dilution des liqueurs et de leur acidité. Le volume de la liqueur B est généralement petit, mais cette liqueur est très-acide et le deviendrait encore plus par la concentration. Aussi vaut-il mieux diminuer l'acidité en saturant incomplètement par de l'ammoniaque.

de l'eau distillée bouillie. Le filtre, avec le précipité, est remis dans le vase où était contenue la liqueur B; on y ajoute une vingtaine de grammes d'ammoniaque caustique étendue de six fois son volume d'eau, et on laisse digérer pendant une heure. Le sulfure d'arsenic et des traces de soufre se dissolvent dans l'ammoniaque. La liqueur ammoniacale est filtrée, le filtre est lavé avec de l'eau bouillante, et le tout évaporé à siccité au bain-marie. Le résidu est oxydé par une quantité suffisante d'acide nitrique, auquel il a été ajouté trois ou quatre gouttes d'acide sulfurique. L'évaporation de la liqueur acide est poussée jusqu'à ce que des vapeurs d'acide sulfurique apparaissent. Si du soufre avait échappé à l'oxydation, on le trouverait réuni en globules. Enfin, le résidu de cette évaporation est dissous dans l'eau bouillante, et lorsque cette dernière dissolution est refroidie, on en retire l'arsenic à l'aide du procédé Marsh.

**462. Emploi de l'appareil de Marsh.** — Le procédé de Marsh est fondé sur la propriété, que possède l'hydrogène naissant, de réduire les acides arsénieux et arsénique, et de former du gaz hydrogène arsénié, qui est facilement décomposé par la chaleur en hydrogène et en arsenic métallique.

L'appareil se compose d'un flacon à col droit *a* (*fig. 122*), à large ouverture, fermé par un bouchon percé de deux trous. Dans le premier trou s'engage un tube droit *b*, muni d'un entonnoir; dans l'autre est fixé un tube *cd*, de petit diamètre, courbé à angle droit, et communiquant avec un tube *f* plus large, contenant de l'amiante ou du coton. Ces substances sont destinées à retenir le sulfate

de zinc qui pourrait être entraîné par le courant de gaz. A l'extrémité du tube *f* se trouve fixé un tube étroit

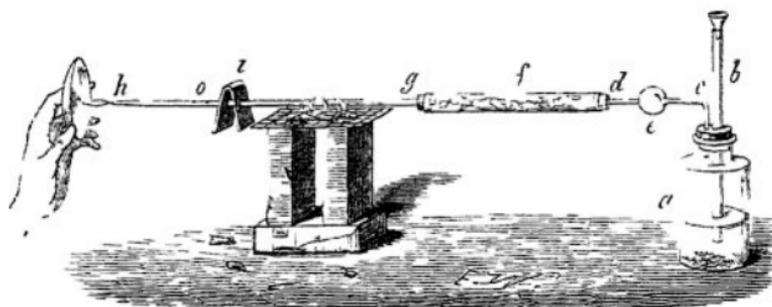


Fig. 122.

*gh*, de verre peu fusible, enveloppé d'une feuille de clinquant sur une longueur d'environ un décimètre. Le flacon doit être assez grand pour qu'à la fin de l'expérience la liqueur occupe seulement les quatre cinquièmes de sa capacité.

L'appareil étant ainsi disposé, on introduit d'abord dans le flacon quelques lames de zinc bien pur; on ajoute de l'eau, puis une petite quantité d'acide sulfurique préalablement étendue de dix fois son volume d'eau, et quand tout l'air a été expulsé par le courant d'hydrogène produit, on chauffe au rouge la partie du tube recouverte de clinquant, et l'on enflamme le gaz hydrogène.

Cette opération préliminaire a pour but de mettre en évidence la pureté des réactifs employés : aucun dépôt ne doit s'être produit, au bout d'une demi-heure, ni dans le tube, ni sur la soucoupe de porcelaine exposée à la flamme de l'hydrogène. Alors on introduit avec précaution la liqueur suspecte dans l'appareil, par le tube *b*. Si elle contient de l'arsenic, un dépôt métallique, brun noir et brillant, apparaît bientôt soit en *o* dans le tube, à

2 ou 3 centimètres de l'extrémité chauffée, soit sur la soucoupe. Pour éviter que le tube ne s'échauffe à une distance trop grande de la partie soumise à l'action directe du feu, on a soin de placer en *i* un petit écran métallique.

**463. Examen des taches et de l'anneau métallique.—**

L'apparition des taches miroitantes est loin d'être une preuve absolue de l'existence de l'arsenic. D'autres corps, notamment l'antimoine, fournissent, dans des circonstances semblables, des dépôts qui ont une très-grande analogie avec les taches arsenicales; il faut donc les examiner avec soin et les soumettre à une série d'épreuves, afin de constater qu'elles possèdent bien tous les caractères de l'arsenic.

(a) *Couleur.* — Les taches arsenicales paraissent *brunes*, surtout sur les bords; les taches d'antimoine, au contraire, sont *noires*. Cette différence devient insensible pour des taches d'antimoine très-faibles.

(b) *Volatilité.* — L'arsenic est très-volatil; l'antimoine l'est beaucoup moins. L'anneau métallique étant chauffé dans un courant d'hydrogène ou de gaz carbonique, on doit pouvoir le déplacer facilement d'un endroit du tube à l'autre, s'il est formé d'arsenic. Ce déplacement est, au contraire, très-difficile pour l'antimoine.

(c) *Oxydation par le grilloge.* — Si l'on chauffe l'anneau dans le tube ouvert par les deux bouts, en l'inclinant de manière à y déterminer un courant d'air, il s'oxyde rapidement, en développant, dans le cas de l'arsenic, une odeur alliée très-sensible. L'antimoine s'oxyde en répandant des vapeurs blanches entièrement inodores.

L'acide arsénieux ainsi formé doit se déposer à une petite distance de la partie chauffée du tube, sous la forme d'un enduit blanc cristallin; on doit pouvoir le volatiliser d'une partie du tube à l'autre sans le faire passer par l'état de fusion. Le sublimé d'acide arsénieux, opéré très-lentement, est formé de cristaux octaédriques, dont on doit pouvoir *apprécier* la forme à la loupe.

(d) *Oxydation par l'acide nitrique.* — L'anneau et les taches d'arsenic se dissolvent immédiatement et sans résidu, dans quelques gouttes d'acide nitrique; la dissolution évaporée au bain-marie, et reprise par l'eau, doit donner, avec le *nitrate d'argent ammoniacal*, un précipité *rouge brun* d'arséniate d'argent, soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque. Si l'on traite de la même manière des taches d'antimoine, l'acide nitrique laissera un résidu blanc, qui noircira au contact du nitrate d'argent ammoniacal, tandis que la liqueur ne donnera pas de précipité par ce réactif.

(e) *Caractères des sulfures.* — Si l'on évapore sur les taches quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque, les métaux sont complètement sulfurés, et apparaissent avec la couleur propre de leurs sulfures, qui est *jaune* pour l'arsenic et *rouge orangé* pour l'antimoine. Sous l'influence d'une très-douce chaleur, le sulfure d'antimoine disparaît en présence d'une goutte d'acide chlorhydrique, tandis que le sulfure d'arsenic reste inaltéré.

(f) *Action de l'hypochlorite de soude.* — Une tache arsenicale, mise en contact avec une dissolution d'hypochlorite de soude (obtenue en faisant passer un courant de chlore dans du carbonate de soude), disparaît instanla-

nément ; la tache d'antimoine reste inaltérée en présence de ce réactif. Ce caractère est fondamental.

L'expert, pénétré de la responsabilité qui pèse sur lui, doit bien se rappeler que l'appareil de Marsh a uniquement pour but d'isoler l'arsenic, mais qu'il ne donne par lui-même aucune indication précise sur la nature des taches recueillies. Les essais que nous venons d'indiquer doivent donc toujours être exécutés avec un soin minutieux, car ils peuvent seuls mettre l'opérateur à l'abri de toute erreur.

**464. Essai de tous les réactifs.** — Toute expertise légale doit être précédée ou suivie d'une opération à blanc, par laquelle on vérifie et contrôle simultanément la pureté des réactifs. On a vu que la recherche de l'arsenic dans 200 gr. de matière animale exige au maximum environ 80 gr. d'acide nitrique, 120 gr. d'acide chlorhydrique, 50 gr. de sel marin et 80 gr. d'acide sulfurique. On fait donc entrer cette masse de réactifs dans une opération à blanc avec du foie de veau ; le produit total de la distillation est traité par l'hydrogène sulfuré, et, s'il ne se dépose pas de soufre, on en détermine le dépôt par une addition de quelques gouttes d'eau régale. Le précipité de soufre est recueilli et traité, comme un précipité arsenical, successivement par l'ammoniaque et l'acide nitrique. Pour l'essai du papier, on prend une ou deux feuilles de celui qui servira dans l'expertise, et on y filtre la liqueur ammoniacale. Le dernier produit de ce traitement sera introduit dans un appareil de Marsh qui aura déjà fonctionné pendant une heure avec le zinc et l'acide sulfurique dont on devra se servir dans l'expertise. Il est clair

que si, dans une telle expérience, on ne constate pas de matière toxique, on peut répondre de la provision de réactifs que l'on a préparés.

## V

### ANALYSE DES MATIÈRES VÉGÉTALES.

Extraction et analyse immédiate des matières végétales.

465. On sait que les combinaisons organiques renferment presque toujours les mêmes éléments, carbone, hydrogène, oxygène et azote. Le nombre de ces combinaisons est tellement considérable qu'on ne peut pas, comme en chimie minérale, les déterminer par quelques réactions simples, lorsqu'on opère sur des mélanges de plusieurs substances. Dans la plupart des cas, on est obligé d'extraire celle-ci en nature à l'aide de dissolvants appropriés, et d'appliquer des procédés de séparation différents, suivant les propriétés de chaque substance en particulier. Ce genre d'analyse présente d'autant plus de difficultés que beaucoup de matières organiques se transforment très-prompement sous l'influence des différents réactifs.

Lorsqu'il s'agit de déterminer la nature des principes immédiats contenus dans une partie végétale, par exemple, dans une herbe ou dans une racine, on commence par la sécher d'une manière complète à 100 ou 120 degrés, en la maintenant pendant quelque temps dans une étuve chauffée à cette température. Cette dessiccation préalable facilite la division et la pulvérisation de la matière, et favorise, en général, la séparation des différents

principes qu'elle renferme. La matière étant convenablement desséchée, on en fait deux parts : l'une, destinée à la recherche des substances minérales, est soumise à l'incinération; l'autre, servant à la détermination des principes organiques, est traitée à épuisement par différents dissolvants employés dans un ordre déterminé.

**466. Incinération.** — L'incinération des matières organiques exige beaucoup de soin, à cause des pertes que peut occasionner l'application d'une chaleur trop élevée.

Les erreurs auxquelles on s'expose, en n'opérant pas l'incinération avec des précautions particulières, sont ordinairement causées par la volatilisation partielle des chlorures alcalins et la réduction partielle des sulfates et des phosphates. On peut les éviter, en incinérant la matière dans un moufle chauffé à un rouge sombre qui ne se voie pas à la clarté du jour, et dont la porte est laissée entr'ouverte de manière que l'air puisse y circuler convenablement; tout le charbon se brûle alors d'une manière complète, dans l'espace de quelques heures, sans qu'aucune matière minérale se volatilise.

La marche suivante est également avantageuse : après avoir desséché la substance, on la carbonise légèrement, dans une capsule de platine ou de porcelaine, sur la lampe à alcool; on humecte le charbon ainsi produit avec une solution concentrée et pure de baryte caustique, en ayant soin d'en prendre assez pour que les cendres qu'on obtient par la combustion complète, contiennent environ la moitié de leur poids de baryte; on dessèche de nouveau le charbon humecté et on le brûle enfin dans le

moufle à une température aussi basse que possible. Les cendres ainsi produites ne fondent pas, mais elles restent toujours assez poreuses et légères pour que l'incinération s'achève d'une manière complète. Après avoir réduit les cendres en poudre fine (elles renferment évidemment un grand excès de carbonate de baryte), on procède à leur analyse d'après les méthodes usuelles.

Lorsqu'on incinère des matières animales, il arrive souvent que le résidu renferme des cyanates; mais on détruit aisément l'acide cyanique en humectant les cendres avec de l'eau, et en les portant ensuite doucement au rouge.

Le charbon d'une matière végétale ou animale peut être dépouillé d'autant plus complètement des substances minérales qu'il en renferme davantage. Ainsi, par exemple, le charbon du sang, pris en masse, contient de 12 à 15 pour 100 de matières minérales dont un tiers seulement peut s'extraire par l'eau et l'acide chlorhydrique; mais, si l'on coagule préalablement le sang en le chauffant à 100 degrés, de manière à en séparer l'albumine, et qu'on carbonise la partie restée liquide, on obtient un charbon contenant plus de 80 pour 100 de matières minérales qu'on peut extraire en totalité par l'eau et l'acide chlorhydrique.

Le charbon qu'on obtient avec le sang et la bile renferme ordinairement de petites quantités de cyanures et de sulfures.

Lorsqu'on carbonise du sucre avec du phosphate de soude tribasique, et qu'on lessive avec de l'eau le charbon produit, on obtient une solution contenant à la fois du carbonate et du pyrophosphate de soude; d'après

cela, la présence des carbonates dans l'extrait aqueux d'une substance carbonisée ne prouve nullement que celle-ci, avant la carbonisation, contient ces mêmes sels ou des sels formés par un acide organique.

467. Les cendres des matières organiques renferment généralement les corps suivants :

Acide carbonique,	Chaux,
— chlorhydrique,	Magnésie,
— sulfurique,	Sesqui-oxyde de fer,
— phosphorique,	Soude,
— silicique.	Potasse.

On détermine ces corps par les procédés usuels. Il convient d'épuiser d'abord les cendres par l'eau bouillante, de dissoudre ensuite dans l'acide nitrique faible le résidu insoluble dans l'eau, puis d'examiner séparément les deux solutions.

Il est à noter qu'en traitant certains débris de plantes par l'acide nitrique étendu d'eau, on parvient souvent à en extraire la presque totalité des matières minérales. On peut donc, dans beaucoup de cas, substituer à l'incinération le traitement par voie humide.

468. **Emploi des dissolvants.** — Les dissolvants dont on se sert le plus souvent pour extraire les principes organiques sont : l'éther, l'alcool et l'eau. Ces liquides, employés successivement, extraient certaines catégories de substances, et en laissent d'autres à l'état insoluble. On trouve les proportions des substances dissoutes et des substances insolubles, soit en déterminant la perte de poids qu'éprouve la matière soumise à l'analyse par l'épuisement au moyen de l'un ou de l'autre dissolvant, et

après l'expulsion subséquente, par la chaleur, de l'excédant du dissolvant employé, soit en évaporant les solutions éthérées, alcooliques ou aqueuses, et en prenant le poids du résidu.

Lorsqu'il s'agit d'extraire d'une partie végétale ou animale la totalité des principes solubles dans l'éther, l'alcool

ou d'autres véhicules volatils, il faut des soins minutieux et beaucoup de temps pour opérer, avec ces liquides, des filtrations, des lavages à épuisement et des distillations successives; l'action de l'air, d'ailleurs, outre qu'elle occasionne des pertes, vient parfois compliquer les résultats en donnant naissance à de nouveaux produits. Ces difficultés sont en grande partie écartées si l'on fait usage de l'appareil extracteur, représenté par la figure 123. Cet appareil se compose de cinq pièces

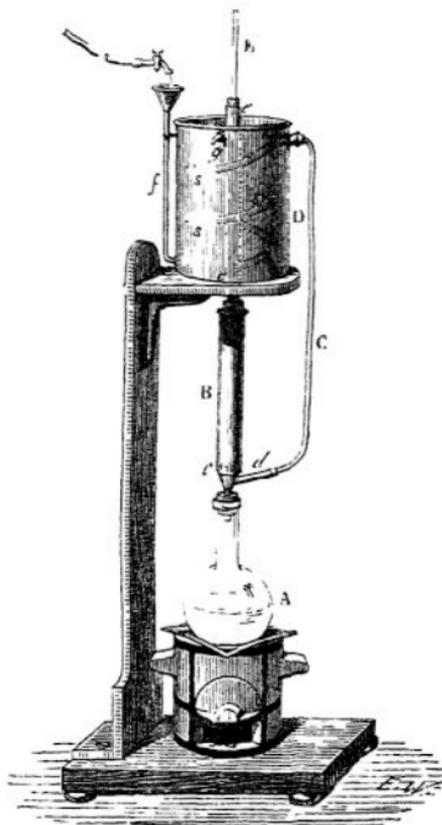


Fig. 123.

principales, très-faciles à ajuster ou à changer. A est un ballon contenant le liquide extracteur. B est un cylindre de verre ou de fer-blanc bien étamé, renfermant la sub-

stance sur laquelle doit réagir le liquide ; à la partie inférieure *c* de ce cylindre, se trouve intérieurement une plaque percée de petits trous et destinée à empêcher la substance de tomber dans le ballon, tout en livrant passage au liquide condensé. Au-dessous de la plaque percée se trouve soudé latéralement un tube *d*, qui, à l'aide d'un bouchon, reçoit un long tube C, lequel établit la communication entre le réfrigérant D et le cylindre B contenant la substance. Le réfrigérant renferme un serpentín *ss*, ainsi qu'un long tube *ee*, ajusté au cylindre B, et surmonté d'un autre tube mobile E, qui permet de reconnaître si toutes les vapeurs sont condensées dans le réfrigérant.

Voici la manière dont fonctionne cet appareil. On commence par placer, dans la partie inférieure du cylindre B et sur la plaque percée de trous, une petite quantité de coton bien épuisé par de la potasse caustique bouillante, lavé à grande eau et séché ensuite. On remplit presque entièrement le cylindre B des feuilles, herbes ou racines à épuiser, réduites en poudre grossière, et on les recouvre d'un autre petit tampon de coton. Au moyen d'un bouchon on fixe le cylindre B ainsi chargé au réfrigérant par la partie inférieure du tube *ee*; on y adapte également le ballon A, rempli aux trois quarts du liquide extracteur, et on fixe le tout au support destiné à maintenir l'appareil. Enfin on adapte le tube de verre E et le tube de communication C.

Lorsque les matières placées en B sont très-poreuses et capables de s'imbiber de beaucoup de liquide, on peut, avant de chauffer, et après avoir enlevé le tube de verre E, verser par l'ouverture supérieure du tube droit *ee* une certaine quantité du liquide extracteur, jusqu'à ce qu'on

en voie tomber les premières gouttes dans le ballon A. On a soin de remplir d'eau froide le réfrigérant D, et l'on s'arrange de manière à pouvoir renouveler cette eau par l'entonnoir *f*. On chauffe alors avec précaution, pour établir une ébullition régulière dans le ballon A. Les vapeurs, trouvant de la difficulté à traverser les petites ouvertures de la plaque *c*, se dégagent par *d*, montent dans le tube C et se rendent dans le serpentín *ss* où elles se condensent en totalité. Le liquide qui en résulte coule dans le tube *ee*, et de là dans le cylindre B, où il rencontre la matière à extraire; il déplace alors les couches de liquide déjà chargées de principes solubles, et il les force de se rendre dans le ballon A. Là les matières non volatiles se concentrent de plus en plus, tandis que le liquide extracteur, se réduisant en vapeur, va de nouveau se condenser dans le serpentín et se mettre en contact avec la matière du cylindre B.

L'ébullition en A peut même être vive sans qu'on aperçoive une condensation de vapeurs dans le tube de verre E. Il est utile d'avoir des cylindres B de différentes dimensions, pour pouvoir extraire plus ou moins de matière à la fois au moyen du même appareil.

Tout liquide, dont le point d'ébullition n'est pas trop élevé, peut être employé pour l'extraction, et permet de varier les méthodes de séparation. Lorsqu'il s'agit d'analyse immédiate quantitative, on remplit le cylindre B comme à l'ordinaire, et on le dessèche avec son contenu en le portant à 100 degrés et en y faisant passer un courant d'air ou d'hydrogène sec. On en détermine ensuite le poids. On renouvelle la même opération après chaque extraction.

(M. E. KOPP.)

469. Lorsqu'on emploie les dissolvants dans l'analyse immédiate des substances végétales, il faut les appliquer successivement dans l'ordre suivant : l'éther d'abord, puis l'alcool, et enfin l'eau. L'éther dissout particulièrement les *matières grasses et cireuses*, les *résines*, les *matières camphrées*; l'alcool dissout moins bien les mêmes substances, mais par contre il en dissout certaines autres qui résistent à l'action de l'éther; l'eau est un dissolvant des *matières sucrées, gommeuses et amylicées*.

Dans quelques cas, le sulfure de carbone, l'essence de térébenthine et le chloroforme peuvent aussi s'employer avec avantage comme dissolvants à la place de l'éther.

D'autres fois, l'acide chlorhydrique ou sulfurique convenablement dilué peut être utilisé, surtout lorsqu'il s'agit de l'extraction des *alcalis végétaux*; il en est de même de l'ammoniaque et de la potasse diluée qui peuvent servir à l'extraction des *acides végétaux*. Enfin l'acétate et le sous-acétate de plomb sont fréquemment employés pour précipiter, à l'état de sels de plomb insolubles qu'on peut ensuite décomposer par l'hydrogène sulfuré, les acides végétaux ou d'autres substances semblables qu'on a préalablement extraites à l'aide des différents dissolvants.

Il serait impossible de fixer des règles générales et précises pour l'emploi des dissolvants que nous avons mentionnés, et pour la marche qu'il convient de suivre dans chaque opération spéciale, à l'effet de déterminer exactement la nature et les proportions des substances extraites par ces dissolvants. C'est au chimiste à utiliser avec intelligence, sous ce rapport, les connaissances qu'il a déjà acquises par l'étude des propriétés des substances organiques connues.

**470. Cristallisation et précipitation fractionnées.**—

Il est rare qu'un dissolvant extraie d'une partie végétale ou animale une substance unique ; ordinairement, on obtient des mélanges de deux ou de plusieurs substances qu'on ne parvient à séparer que par des cristallisations répétées ; il ne faut jamais négliger, dans ces circonstances, d'examiner à la loupe ou au microscope les différents dépôts cristallins pour s'assurer de leur pureté ; l'aspect plus ou moins homogène de la matière en apprend souvent, sous ce rapport, bien plus que l'emploi des réactifs chimiques. Les cristallisations fractionnées sont souvent très-avantageuses ; du reste, le principe du *fractionnement*, appliqué à d'autres opérations, est fort à recommander pour la séparation des substances dont la solubilité et les propriétés chimiques sont peu différentes ; c'est ainsi qu'on peut effectuer la séparation de certains acides gras, en dissolvant le mélange dans l'alcool, précipitant la solution en partie par l'acétate de plomb, décomposant le précipité par un acide minéral pour en séparer les acides gras, redissolvant ceux-ci dans l'alcool, précipitant de nouveau en partie seulement, et répétant ces dissolutions et ces précipitations partielles, jusqu'à ce qu'enfin l'acide gras extrait du précipité offre un point de fusion constant.

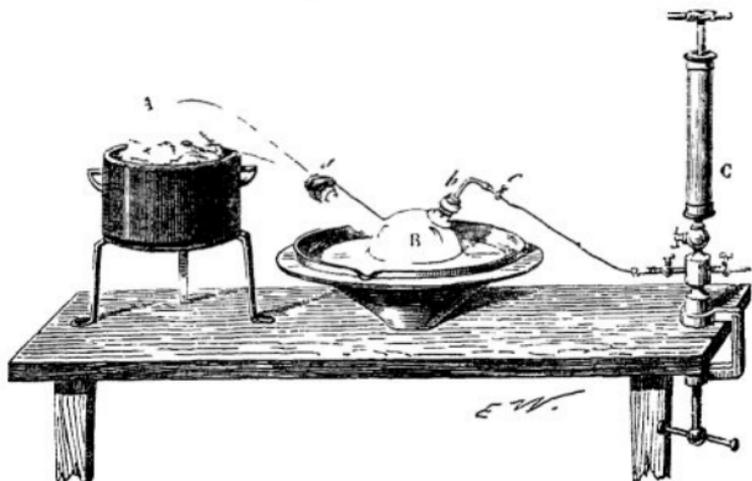
**471. Distillation fractionnée.** — On applique souvent la distillation fractionnée pour séparer les huiles volatiles. On place le mélange dans une cornue tubulée, et on le distille, en observant la marche d'un thermomètre fixé par la tige dans le bouchon de la tubulure et plongeant par le réservoir dans la vapeur du liquide bouillant. La

colonne mercurielle ne s'arrête à aucun point fixe tant qu'il distille un mélange de liquides de volatilité différente; mais on arrive très-souvent à une ébullition constante, c'est-à-dire qu'on parvient à isoler l'une ou l'autre substance contenue dans un semblable mélange, en fractionnant les produits de la distillation, en ne recueillant que les portions qui passent entre certaines limites de température assez rapprochées, et en soumettant les portions ainsi distillées à de nouvelles distillations fractionnées.

Ce genre de séparation réussit surtout dans les cas où les liquides composant le mélange ont des points d'ébullition assez distants, et où l'on peut disposer d'une quantité de matière assez grande pour multiplier les fractionnements; mais il est à peine praticable dans les conditions ordinaires, lorsque la différence entre les points d'ébullition est moindre de 40 à 50 degrés.

Cependant on y parvient quelquefois, dans ce dernier cas, en faisant bouillir le mélange des deux liquides sous une pression beaucoup plus faible que la pression ordinaire de l'atmosphère, parce qu'alors les tensions de leurs vapeurs sont souvent bien plus différentes. Ce procédé est applicable, par exemple, à un mélange d'alcool et d'éther : il passe d'autant moins d'alcool à la distillation d'un semblable mélange qu'elle est effectuée à une température plus basse. Ce résultat s'obtient si l'on opère la distillation en faisant le vide dans l'appareil distillatoire, après avoir placé la cornue et le récipient où le liquide doit se condenser, dans des mélanges réfrigérants de température différente, celui qui entoure le récipient étant maintenu dans le mélange le plus froid. On peut placer

la cornue A (*fig. 124*) dans de la glace pilée, et le récipient B dans un mélange de glace et de chlorure de cal-



*Fig. 124.*

cium cristallisé; on recouvre de cire à cacheter le bouchon *a* qui attache ces deux pièces, afin qu'il tienne le vide, et l'on ajuste de même en *b*, à la tubulure du récipient, un bouchon portant un tube de plomb et muni d'un robinet *c*, au moyen duquel l'appareil distillatoire est mis en communication avec une pompe *C* faisant le vide. La distillation s'établit alors à la faveur de la différence de température qui existe entre la cornue et le récipient; dès qu'elle est en train, on ferme le robinet; pour l'arrêter on n'a qu'à rouvrir celui-ci et à laisser rentrer l'air dans l'appareil.

472. Lorsque l'air altère les substances organiques à leur température d'ébullition, on les distille dans un courant de gaz hydrogène ou d'acide carbonique sec. On fixe, à cet effet, dans la tubulure de la cornue, un tube communiquant avec un appareil où l'on dégage ce gaz,

et plongeant jusqu'au fond du liquide bouillant; on remplit de gaz tout l'appareil distillatoire, et l'on continue d'en dégager pendant toute la durée de la distillation.

Au lieu de distiller les liquides altérables dans un gaz inerte, on peut aussi les chauffer dans un courant de vapeur d'eau; les vapeurs de beaucoup d'huiles organiques ont, en effet, une tension assez grande à la température de 100° pour être entraînées par la vapeur aqueuse et se condenser avec elle. La plupart des essences auxquelles les plantes doivent leur parfum peuvent être isolées par ce moyen.

Lorsqu'un liquide est un mélange de deux corps, on réussit quelquefois à séparer ceux-ci, en le traitant par un agent chimique qui attaque l'un des corps sans altérer l'autre. Ce procédé peut être appliqué à un grand nombre d'huiles essentielles : ces liquides sont ordinairement des mélanges d'un principe composé de carbone et d'hydrogène (souvent dans les proportions de l'essence de térébenthine) et d'un autre principe composé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène; or, le dernier principe est ordinairement attaqué par la potasse caustique, tandis qu'elle est sans action sur le premier principe, non oxygéné. Dans ce cas donc, on peut en opérer la séparation, soit en traitant l'huile essentielle par une lessive de potasse concentrée, de manière à ne dissoudre que le principe oxygéné, soit en distillant l'huile essentielle sur de l'hydrate de potasse solide, afin de fixer le principe oxygéné sur cet agent. (C. GERHARDT.)

**473. Saturation fractionnée.** — La méthode des saturations fractionnées permet quelquefois d'isoler certains

acides liquides et volatils contenus dans un mélange. Elle consiste à saturer par la potasse ou par la soude, une partie du mélange acide, à ajouter le reste à cette partie neutralisée, et à soumettre le tout à la distillation, de manière que l'un des acides contenus dans le mélange s'empare de tout l'alcali, et expulse les autres acides en raison de leur plus grande volatilité, ou de leurs affinités moins énergiques.

Soit, par exemple, un mélange d'acide butyrique et d'acide valérique; on sait, par expérience, que l'acide valérique déplace, à une température élevée, l'acide butyrique. Deux cas peuvent se présenter après la saturation partielle et la distillation du mélange acide : ou la quantité d'acide valérique contenue dans le mélange dépasse la proportion nécessaire à la saturation de la totalité de l'alcali employé, et alors le résidu de la distillation ne se compose que de valérate pur; ou la quantité d'acide valérique est inférieure à cette proportion, et alors l'acide distillé consiste en acide butyrique pur, tandis que le résidu renferme un mélange de valérate et de butyrate. Une seule saturation partielle fournit donc l'un des deux acides à l'état de pureté. En continuant de traiter de la même manière les deux acides mélangés, passés à la distillation ou restés dans la cornue, c'est-à-dire en les saturant de nouveau en partie et soumettant le tout à la distillation, on parvient à obtenir, à l'état de pureté, une nouvelle portion de l'un ou de l'autre acide, et l'on arrive finalement à les séparer d'une manière complète, résultat qu'on n'atteindrait guère par la seule distillation du mélange acide.

Caractères de quelques principes végétaux (1).

**474. Cellulose.** — Ce corps ( $C^{12}H^{10}O^{10}$ ) constitue la membrane qui forme les parois des cellules et des vaisseaux chez les plantes, depuis les classes inférieures des cryptogames jusqu'aux familles les plus élevées parmi les phanérogames.

Sa composition et ses réactions sont partout les mêmes ; mais les propriétés qui dépendent de son état d'agrégation présentent de grandes différences, suivant les plantes d'où on l'extrait.

A l'état de pureté, la cellulose est blanche, solide, diaphane, insoluble dans l'eau froide, l'alcool, l'éther et les huiles. Dans beaucoup de tissus végétaux, dans le bois, par exemple, elle est pénétrée de substances étrangères (matières incrustantes), dont la nature varie considérablement.

La *potasse* et la *soude caustiques* gonflent la cellulose et ne la désagrègent que fort lentement ; si la cellulose est très-compacte, comme dans les matières textiles, cette désagrégation ne se fait que d'une manière superficielle. Lorsqu'on chauffe, dans un ballon, parties égales d'hydrate de potasse et de cellulose humectée d'eau, il se développe du gaz hydrogène (et de l'esprit de bois) ; la potasse retient de l'oxalate, du formiate, de l'acétate et du carbonate.

Les *acides faibles* n'attaquent pas la cellulose.

L'*acide sulfurique* concentré l'attaque à froid et la

(1) Voyez, dans la TROISIÈME PARTIE, les réactions des acides et des alcalis organiques les plus connus.

désagrège sans qu'elle noircisse; si l'on fait bouillir le produit après y avoir ajouté de l'eau, on finit par avoir du glucose (478).

L'*acide nitrique* concentré transforme la cellulose en substances (poudre-coton, fulmicoton) susceptibles de faire explosion par le contact avec un corps incandescent.

Le *fluorure de bore* noircit immédiatement la cellulose sous toutes ses formes (papier, coton, toile, bois).

L'*iode* (en solution aqueuse) ne colore pas la cellulose fortement-agrégée; mais il la colore en bleu, si on lui a fait d'abord subir un commencement de désagrégation sous l'influence de l'acide sulfurique concentré ou des alcalis. Le tissu cellulaire de certaines plantes cryptogames se colore en violet par la solution d'iode.

**475. Matière amylicée.** — On trouve cette substance ( $C^{12}H^{10}O^{10}$ ) déposée en grains dans les cellules de certaines parties des plantes; la moelle des troncs, le périsperme et les cotylédons des graines sont les organes dans lesquels on la rencontre le plus fréquemment; elle abonde également dans beaucoup de racines (1).

La forme et la dimension des grains amylicés sont très-variées: tantôt ils sont sphériques, tantôt ovoïdes, tantôt sinueux ou contournés en arc de cercle, ou bifurqués irrégulièrement; ils sont composés de couches intimement superposées et constituées par sections méridiennes autour d'un même point (appelé *ombilic* ou *hile*). Les grains

(1) Le nom de *fécule* s'applique plus particulièrement à la matière amylicée extraite des pommes de terre; on la nomme *amidon*, lorsqu'elle vient des graines des céréales.

amylacés de la fécule de pomme de terre sont beaucoup plus gros que ceux de l'amidon de blé.

La matière amylacée constitue une poudre blanche, sans odeur ni saveur, grinçant légèrement quand on la presse; à la température ordinaire, elle renferme toujours une certaine quantité d'eau, mécaniquement interposée entre les granules.

Tant qu'elle conserve son état d'agrégation naturelle, la matière amylacée est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Lorsqu'on la met en contact avec l'eau chaude, celle-ci pénètre entre les différentes couches des granules, les gonfle et produit ainsi de l'*empois*.

Les *alcalis* et les *acides dilués* produisent déjà à froid le gonflement et la désagrégation partielle de la matière amylacée; à chaud, la désagrégation est complète. Le produit de la désagrégation complète porte le nom de *dextrine*, en raison de l'énergie avec laquelle il dévie vers la droite le plan de polarisation des rayons lumineux; cette dextrine est entièrement soluble dans l'eau, ainsi que dans l'alcool faible, mais insoluble dans l'alcool absolu; maintenue en ébullition avec un acide étendu, elle se convertit en glucose. La dextrine se produit aussi par une légère torréfaction de la matière amylacée.

L'*acide sulfurique* concentré charbonne à chaud la matière amylacée.

L'*acide nitrique* concentré la dissout; l'eau ajoutée à la dissolution en précipite une matière blanche (xyloïdine), faisant explosion au contact d'un corps incandescent.

Le *fluorure de bore* est lentement absorbé à froid par la matière amylacée, qu'il liquéfie sans la charbonner.

L'*iode* en solution aqueuse colore en bleu foncé l'empois d'amidon ; cette coloration est l'effet d'une précipitation mécanique de l'iode, et non celui d'une combinaison chimique particulière. On peut décolorer le liquide par l'ébullition, en volatilisant l'iode; toutefois, si l'on ne fait pas bouillir assez longtemps, de manière qu'il reste de l'iode en dissolution dans l'eau, la coloration bleue reparaît en partie par le refroidissement. On peut la faire disparaître aussi par l'alcool, par la potasse, par l'hydrogène sulfuré, par l'acide sulfureux, et en général, par tous les liquides qui dissolvent l'iode.

Lorsqu'on broie la fécule de pommes de terre, dans un mortier, avec de l'eau froide, la liqueur filtrée se colore en bleu par l'iode; cette coloration ne s'observe pas si l'on traite de la même manière l'amidon de blé, dont les grains, bien plus ténus que ceux de la fécule, ne s'écrasent pas sous le pilon.

La dextrine n'est pas colorée en bleu par l'iode.

Le *sulfate de cuivre* étant ajouté goutte à goutte à une solution de dextrine, mélangée de potasse caustique, la liqueur devient d'un bleu foncé, et reste limpide à froid; mais par l'ébullition elle précipite du protoxyde de cuivre rouge.

L'*acétate de plomb*, neutre ou basique, ne précipite pas la solution de la dextrine, mais par l'addition de l'ammoniaque on obtient un précipité blanc.

**476. GOMMES.** — Ces substances, très-abondantes dans le règne végétal, sont constituées par un principe isomère de la matière amylacée et de la cellulose.

On distingue généralement les *gommes* proprement di-

tes, qui se dissolvent dans l'eau à froid ou à chaud, et les *mucilages* qui ne font que se gonfler dans l'eau bouillante.

La gomme la plus pure est connue sous le nom de *gomme arabique*. Elle se dissout aisément dans l'eau; la solution devient sirupeuse par la concentration; l'alcool absolu la précipite en flocons blancs et caillebotés.

La *potasse caustique* coagule la solution de la gomme, mais un excès de réactif rend la liqueur limpide. Fondue avec de l'hydrate de potasse, la gomme dégage de l'hydrogène, en laissant un résidu composé de formiate et d'acétate.

L'*acide sulfurique* étendu et bouillant transforme la gomme en dextrine et finalement en glucose. Le mélange de gomme et d'acide sulfurique concentré noircit par la chaleur.

L'*acide nitrique* attaque à chaud la gomme en produisant de l'acide mucique et de l'acide oxalique. Un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique concentré transforme la gomme en une substance susceptible de faire explosion par la chaleur comme le fulmicoton.

Le *fluorure de bore* est lentement absorbé à froid par la gomme, qu'il liquéfie sans la colorer.

L'*iode* ne présente pas de réaction caractéristique avec la gomme.

Quelques gouttes de *sulfate de cuivre* étant ajoutées à une solution de gomme mélangée de potasse, il se produit un précipité bleu, insoluble dans la liqueur où il s'est formé, mais entièrement soluble dans l'eau pure; la solution aqueuse de ce précipité peut être bouillie sans déposer de protoxyde de cuivre. Ce caractère distingue la gomme naturelle de la gomme artificielle (dextrine).

Le *sous-acétate de plomb* produit dans les solutions de gomme, un précipité blanc caillebotté, soluble dans un excès de gomme.

**477. Sucre.** — Ce corps ( $C^{12}H^{11}O^{11}$ ), très-répandu dans le règne végétal, s'extrait particulièrement de la canne ou de la betterave pour les besoins de la consommation.

Il forme des prismes obliques rhomboïdaux, durs, sans eau de cristallisation, et qui répandent une lueur phosphorée lorsqu'on les broie dans l'obscurité.

Il se dissout dans le tiers de son poids d'eau froide, et en toutes proportions dans l'eau bouillante; maintenue à une température voisine de l'ébullition, la solution perd peu à peu la propriété de cristalliser. Il est insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther, mais l'alcool aqueux le dissout, surtout à chaud.

Il fond, à 160 degrés, en un liquide visqueux et incolore qui se prend, par le refroidissement, en une masse transparente et amorphe (sucre d'orge); à la longue celle-ci se trouble en reprenant une texture cristalline. Entre 210 et 220 degrés, le sucre brunit, se boursoufle, et perd de l'eau en se transformant en caramel. A une température plus élevée il charbonne en dégageant des vapeurs acides et inflammables.

La solution aqueuse du sucre dévie à droite les rayons de lumière polarisée.

La *potasse caustique* peut être bouillie avec une solution de sucre sans qu'elle brunisse.

La *chaux* est dissoute en grande quantité par l'eau sucrée; la solution précipite par l'alcool. Lorsqu'on chauffe la solution de la chaux dans l'eau sucrée, elle se coagule

comme du blanc d'œuf, mais le coagulum disparaît de nouveau par le refroidissement de la liqueur.

Les *acides étendus*, étant abandonnés à froid avec du sucre, le rendent peu à peu incristallisable.

L'*acide sulfurique concentré* s'échauffe vivement avec le sucre cristallisé en produisant une bouillie noire.

L'*acide nitrique* bouillant transforme le sucre en acide oxalique.

Sous l'influence de la *levûre de bière*, le sucre se dédouble en alcool et en acide carbonique, mais, avant de donner ces produits, il se convertit en sucre incristallisable.

Le *chlorure de sodium* étant mélangé en solution aqueuse avec de l'eau sucrée, on obtient par l'évaporation spontanée des cristaux à arêtes vives, composés d'une combinaison de sucre et de chlorure de sodium ( $2C^{12}H^{14}O^{11}, NaCl$ ); ces cristaux tombent en déliquescence à l'air humide.

Le *bichlorure d'étain* transforme le sucre en une matière noire.

Le *fluorure de bore* n'est pas absorbé par le sucre à la température ordinaire, mais si l'on chauffe, le gaz est absorbé et la matière noircit.

Le *sulfate de cuivre* étant ajouté goutte à goutte à de l'eau sucrée mélangée de potasse, le mélange devient d'un bleu foncé et reste limpide à froid; si la potasse est en excès, on peut même faire bouillir la solution sans qu'il se précipite de protoxyde de cuivre.

L'*acétate de plomb ammoniacal* produit un précipité blanc gélatineux dans une solution de sucre; le précipité est soluble dans l'eau bouillante.

478. **Glucose.** — Ce corps ( $C^{12}H^{12}O^{12} + 2Aq$ ) est contenu dans les raisins, les figes, le miel, etc. ; on le rencontre également dans l'urine des malades affectés du diabète mellitique. Il se produit artificiellement par l'action des acides sur la cellulose et sur la matière amy-lacée.

Il se présente ordinairement sous la forme de mamelons semi-globulaires ou de choux-fleurs fibreux ; il est moins soluble dans l'eau et l'alcool que le sucre de canne. Il fond au bain-marie, en perdant de l'eau de cristallisation ; fondu, il constitue une masse jaunâtre et transparente qui attire l'humidité de l'air, et se prend peu à peu en une masse grenue. Chauffé à  $140^{\circ}$ , il perd encore de l'eau et se caramélise.

La solution aqueuse du glucose dévie à droite le plan de polarisation de la lumière.

La *potasse* et la *chaux* brunissent très-rapidement le glucose, lorsqu'on les chauffe légèrement avec lui. Ce caractère distingue le glucose du sucre.

L'*acide sulfurique* concentré étant broyé avec le glucose, le mélange ne noircit pas comme avec le sucre ; mais si l'on étend d'eau le liquide et qu'on le sature par du carbonate de baryte, la solution filtrée renferme un sel de baryte, qui précipite par l'acide sulfurique.

L'*acide nitrique* bouillant transforme le glucose en acide oxalique.

Sous l'influence de la *levûre de bière*, le glucose se transforme en alcool et en acide carbonique.

Le *chlorure de sodium* étant mélangé avec une solution de glucose, on obtient, par l'évaporation, des pyramides doubles d'une combinaison de glucose et de sel marin

( $2C^{12}H^{12}O^{12}, NaCl + 2Aq$ ), assez soluble dans l'eau, d'une saveur à la fois salée et sucrée.

Le *bichlorure d'étain* se comporte avec le glucose comme avec le sucre.

Le *sulfate de cuivre* étant ajouté goutte à goutte à une solution de glucose additionnée de potasse caustique, il se produit une liqueur foncée, et, au bout de quelques instants et sans qu'on élève la température, il se précipite du protoxyde de cuivre rouge. Le sucre de canne ne produit pas cette réaction à froid.

Le *protonitrate de mercure*, le *nitrate d'argent*, et le *chlorure d'or*, déposent du métal par l'ébullition avec une solution de glucose; le *bichlorure de mercure*, dans les mêmes circonstances, précipite du protochlorure.

L'*acétate de plomb ammoniacal* précipite en blanc la solution aqueuse du glucose.

479. On confond quelquefois le glucose avec le *sucre incristallisable* ou sucre des fruits acides, qui, tout en ayant la même composition et les mêmes caractères chimiques, se distingue du glucose par l'absence de forme cristalline, et par le sens du pouvoir rotatoire qu'il exerce sur le plan de polarisation de la lumière. Ce sucre incristallisable éprouve à la longue une transposition moléculaire et se convertit lui-même en glucose.

Recherche des alcalis organiques dans les cas d'empoisonnement.

480. Le procédé à l'aide duquel on extrait les alcalis organiques des matières suspectes, dans les cas d'empoisonnement, est à peu près le même que celui qu'on emploie pour retirer les mêmes substances des parties végétales qui les renferment; la seule différence consiste dans

la manière d'isoler ces alcalis et de les présenter au dissolvant.

La marche la plus avantageuse pour les recherches médico-légales repose sur les faits suivants : Les alcalis organiques forment des sels acides solubles à la fois dans l'eau et dans l'alcool; la solution de ces sels acides peut être décomposée par le bicarbonate de potasse ou de soude (ou par ces alcalis à l'état caustique), de manière que l'alcali organique, mis en liberté, reste en solution, dans le cas surtout où cet alcali a été combiné avec un excès d'acide tartrique (ou d'acide oxalique); l'éther, employé en quantité suffisante, s'empare de l'alcali organique contenu à l'état libre dans une semblable solution.

Pour appliquer les réactions précédentes, il faut, avant tout, se débarrasser des matières étrangères par lesquelles elles seraient masquées. Sous ce rapport, l'emploi successif de l'eau et de l'alcool à différents degrés de concentration fournit de fort bons résultats, et permet d'obtenir sous un petit volume une solution contenant l'alcali cherché.

On a également proposé d'éliminer les substances étrangères en les précipitant par du sous-acétate de plomb, et d'enlever ensuite l'excès du plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré; mais ce procédé, d'ailleurs fort défectueux, présente l'inconvénient d'introduire un métal étranger dans les matières suspectes. Il ne faut pas non plus se servir de charbon animal pour décolorer les liquides, car on s'exposerait à perdre tout l'alcali, le charbon pouvant l'absorber aussi bien qu'il fixe les matières colorantes et odorantes.

481. Voici les opérations qu'il faut exécuter pour dé-

couvrir un alcali organique dans le contenu de l'estomac ou des intestins (1).

On commence par mélanger la matière avec de l'alcool pur et le plus concentré possible; on y ajoute ensuite, suivant la quantité et l'état de la matière suspecte, 1/2 à 2 grammes d'acide tartrique. Ce mélange ayant été introduit dans un ballon, on le chauffe à 60 ou 75°. Après le refroidissement complet, on jette la masse sur un filtre, on lave la partie insoluble avec de l'alcool concentré, et l'on abandonne dans le vide la liqueur filtrée. Si l'on n'a pas de machine pneumatique à sa disposition, on l'expose à un courant d'air chauffé tout au plus à 35°.

Si, après la volatilisation de l'alcool, le résidu renferme en suspension des corps gras ou d'autres matières non dissoutes, on le verse sur un filtre mouillé par de l'eau distillée; la liqueur filtrée, à laquelle on a réuni les eaux de lavage, est ensuite évaporée presque à siccité, dans le vide ou dans une grande cloche sur de l'acide sulfurique concentré. Le nouveau résidu est repris et épuisé à froid par de l'alcool absolu. La liqueur alcoolique est évaporée à l'air libre, à la température ordinaire, ou mieux dans le vide; le résidu acide de cette évaporation est dissous dans la plus petite quantité d'eau possible. Cette solution est introduite dans un petit flacon-éprouvette, et additionnée *peu à peu* de bicarbonate de soude (ou de potasse)

(1) Lorsqu'il s'agit d'extraire un alcali du foie, du cœur, du poumon, etc., il faut préalablement bien diviser l'organe suspect, mouiller la masse avec de l'alcool pur et concentré, l'exprimer, et, à l'aide de l'alcool, l'épuiser de toutes les substances solubles. C'est sur le liquide ainsi obtenu qu'on opère ensuite.

pur et en poudre, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence. On agite alors le tout avec 4 ou 5 fois son volume d'éther pur, et l'on abandonne au repos. Quand l'éther surnageant s'est éclairci, on en décante une petite partie dans une capsule de verre, et on l'abandonne dans un lieu bien sec à l'évaporation spontanée.

Le résidu de l'évaporation de la solution éthérée constitue l'alcali cherché.

482. *L'alcali est liquide et volatil.* — Dans ce cas, on remarque, après l'évaporation de l'éther, tout autour de la paroi interne de la capsule, de légères stries liquides qui se rendent lentement au fond du vase. De même alors, sous l'influence seule de la chaleur de la main, le contenu de la capsule exhale une odeur plus ou moins désagréable, et, suivant la nature de l'alcali, plus ou moins âcre ou irritante.

Lorsque ces indices se présentent, on ajoute au reste de la liqueur éthérée 1 ou 2 centimètres cubes d'une solution concentrée de potasse ou de soude caustique, et l'on agite de nouveau le mélange. Après un repos convenable, on décante l'éther dans un flacon-éprouvette, on épuise le mélange par trois ou quatre traitements à l'éther, et l'on réunit toutes les liqueurs éthérées dans le même flacon. Dans ces liqueurs tenant l'alcali en dissolution, on verse ensuite 1 ou 2 centimètres cubes d'une eau aiguisée du cinquième de son poids d'acide sulfurique pur; on agite pendant quelque temps et l'on abandonne au repos; on décante l'éther surnageant et on lave le liquide acide avec une nouvelle quantité d'éther.

Comme les sulfates de la plupart des alcalis volatils sont insolubles dans l'éther, l'eau aiguisée d'acide sulfu-

rique renferme alors l'alcali cherché sous un petit volume et à l'état de sulfate pur (1). L'éther, de son côté, retient toutes les matières animales qu'il a enlevées à la solution alcaline.

Pour extraire l'alcali de la solution du sulfate acide, on ajoute à celle-ci une solution aqueuse et concentrée de potasse ou de soude caustique ; on agite et l'on épuise le mélange par de l'éther pur. L'éther dissout l'ammoniaque et l'alcali organique devenus libres. On abandonne la solution éthérée à l'évaporation spontanée, à la plus basse température possible. La presque totalité de l'ammoniaque se volatilise avec l'éther, tandis que l'alcali organique reste pour résidu. Pour éliminer les dernières traces d'ammoniaque, on expose un instant le vase, renfermant l'alcali organique, dans le vide sur l'acide sulfurique concentré.

On obtient ainsi l'alcali organique à l'état de pureté. On en détermine la nature par l'étude rigoureuse de ses caractères physiques et de ses réactions chimiques (2).

483. *L'alcali est soluble et fixe.* — Dans ce cas, il peut arriver qu'on n'obtienne pas immédiatement un résidu alcalin après l'évaporation de l'éther, avec lequel on agite la solution acide, traitée par le bicarbonate de soude. Lorsque cette circonstance se présente, on ajoute au liquide une solution de potasse ou de soude causti-

(1) Le sulfate de *conine* (alcali de la ciguë) étant soluble dans l'éther, celui-ci peut contenir une petite quantité de cet alcali ; mais la majeure partie reste toujours en solution dans l'eau acide.

(2) Voy. p. 293 et suivantes, les réactions de l'*aniline* et de la *nicotine*.

que, et l'on agite vivement avec l'éther. Celui-ci dissout l'alcali végétal devenu libre, et resté dans la solution de potasse ou de soude. On laisse alors évaporer la solution éthérée.

Par l'évaporation, celle-ci laisse quelquefois un corps solide sur les bords de la capsule; mais, le plus souvent, le résidu se compose d'une liqueur incolore, laiteuse, tenant en suspension un corps solide; ce résidu bleuit le tournesol d'une manière persistante; il offre une odeur animale, désagréable, mais nullement piquante.

Après s'être ainsi assuré de la présence d'un alcali solide, il faut chercher à le faire cristalliser, afin de pouvoir étudier ses caractères et ses réactions. On verse donc quelques gouttes d'alcool dans la capsule qui le renferme, et l'on abandonne la solution à l'évaporation spontanée.

Ce procédé réussit rarement, à cause des impuretés dont l'alcali est encore souillé. Pour l'en débarrasser, on verse dans la capsule quelques gouttes d'eau très-légèrement aiguisée d'acide sulfurique, et on les promène dans la capsule pour mettre le liquide acide en contact avec la matière. Généralement l'eau acide ne mouille alors pas les parois du vase- la substance qui y est contenue se sépare en deux parties: l'une, formée de matière grasse, reste adhérente à la paroi; l'autre, alcaline, se dissout et se transforme en sulfate acide.

Si cette opération est bien exécutée, le liquide acide qu'on obtient ainsi est limpide et incolore. On le décante avec précaution, on lave la capsule avec quelques gouttes d'eau acidulée qu'on ajoute au premier liquide, et l'on évapore le tout aux trois quarts, dans le vide ou dans

une cloche sur de l'acide sulfurique. On verse alors, sur le résidu, une solution très-concentrée de carbonate de potasse pur, et l'on reprend le mélange par de l'alcool absolu. Celui-ci dissout l'alcali végétal, tandis qu'il laisse intacts le sulfate de potasse et l'excès de carbonate de potasse. L'évaporation de la solution alcoolique fournit l'alcali à l'état cristallisé.

On en détermine ensuite la nature par l'étude des propriétés physiques et chimiques (1).

#### Essais du sulfate de quinine.

484. Le *sulfate neutre de quinine* (improprement appelé sulfate basique,  $2C^{40}H^{24}N^2O^4, 2(SO^3, HO) + 14Aq$ ), est un médicament précieux pour la guérison de la fièvre. A l'état de pureté, il se présente, sous la forme de paillettes ou d'aiguilles minces, longues, nacrées, aussi légères que la magnésie, et d'une saveur amère. Il s'effleurit promptement à l'air, en perdant la plus grande partie de son eau de cristallisation. Il est peu soluble dans l'eau froide (2), plus soluble dans l'eau bouillante, plus soluble dans l'alcool que dans l'eau, assez soluble dans les acides, et presque insoluble dans l'éther. Il fond par la chaleur ; à une température plus élevée, il prend une belle couleur rouge, et finit par se charbonner. Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique concentré à une solution de sulfate de quinine, la liqueur manifeste un

(1) Voy. p. 297 et suivantes, les réactions de la *morphine*, de la *narcotine*, de la *strychnine* et de la *brucine*.

(2) Le *bisulfate de quinine* (improprement appelé sulfate neutre,  $C^{40}H^{24}N^2O^4, 2(SO^3, HO) + 14 Aq$ ) est beaucoup plus soluble dans l'eau que le sulfate neutre.

reflet bleu, qui est encore fort sensible après qu'elle a été étendue d'eau.

Le prix élevé du sulfate de quinine, et la grande consommation dont ce sel est l'objet, ont souvent donné lieu à des fraudes. On l'a mêlé avec du sulfate de chaux cristallisé, de l'acide borique, de la mannite, du sucre, de la salicine, de l'amidon, de l'acide margarique, du sulfate de cinchonine, de cinchonidine, ou de quinine. etc.

α. L'addition des *matières minérales* se reconnaît aisément aux cendres que laisse le sel par la calcination. Les substances solubles dans l'eau et non alcalines, telles que la *mannite*, le *sucre* ou la *salicine*, se découvrent en précipitant le sel par de l'eau de baryte, enlevant l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, portant à l'ébullition pour précipiter la quinine qui a pu se dissoudre à la faveur du gaz carbonique, et évaporant la liqueur filtrée, débarrassée de quinine et d'acide sulfurique ; c'est cette liqueur qui renferme les matières suspectes ; au reste, la présence de la salicine est immédiatement accusée dans le sulfate de quinine par la coloration rouge coquelicot qu'il prend au contact de l'acide sulfurique concentré.

Traité par l'eau acidulée, le sulfate de quinine se dissout entièrement, en laissant intacts les *acides* et *corps gras*. Si on le chauffe doucement avec de l'alcool marquant 21 degrés (2 gr. de sel pour 120 gr. d'alcool), il se dissout d'une manière complète ; ce qui n'a pas lieu lorsqu'il est mélangé d'*amidon*, de *magnésie*, de *sels minéraux*, ou de certaines autres substances étrangères.

β. Quant au *sulfate de cinchonine*, le sulfate de quinine du commerce en contient ordinairement 2 ou 3 centièmes, provenant, non d'un mélange frauduleux, mais d'une purification imparfaite, telle qu'elle est suivie dans la fabrication du sel ; une proportion plus forte serait répréhensible.

On peut découvrir le sulfate de cinchonine en mettant à profit la différence de solubilité, dans l'eau froide, des acétates à base de quinine et de cinchonine : à cet effet, on prend 10 grammes du sulfate suspect, on y ajoute 4 grammes d'acétate de baryte, et l'on triture convenablement le mélange dans un mortier avec 60 grammes d'eau pure additionnée de quelques gouttes d'acide acétique. Le mélange ne tarde pas à se prendre en une masse épaisse, composée de sulfate de baryte et de la plus grande partie de la quinine à l'état d'acétate. On enlève soigneusement cette masse avec une spatule, on la recueille sur une toile fine ou sur une flanelle légère, et on l'exprime rapidement. La liqueur trouble qu'on obtient ainsi est filtrée à travers un papier, mélangée avec un léger excès d'acide sulfurique, filtrée de nouveau et étendue du double de son volume d'alcool marquant 36 degrés. On y ajoute ensuite un excès d'ammoniaque et l'on fait bouillir un moment ; après le refroidissement et par le repos, la cinchonine se sépare en aiguilles brillantes, dont on détermine le poids en les recueillant sur un filtre taré. (M. O. HENRY.)

On peut aussi, pour isoler la cinchonine, dissoudre à chaud 5 grammes du sulfate suspect dans 420 grammes d'alcool marquant 22 degrés et acidulé à peine, y ajouter un excès d'ammoniaque, et faire bouillir pendant

quelque temps. La cinchonine seule se dépose alors par le repos. (MM. A. DELONDRE et O. HERY.)

Un autre procédé, plus généralement suivi, repose sur la différence de solubilité, dans l'éther, de la quinine et de la cinchonine. Il consiste à mettre 1 gramme de sulfate de quinine dans un tube de verre fermé par un bout, à y ajouter une douzaine de grammes d'éther lavé à l'eau, puis 1 ou 2 grammes d'ammoniaque caustique. On agite vivement : si le sel ne contient pas de cinchonine, on obtient ainsi deux couches liquides superposées, l'une, aqueuse, chargée de sulfate d'ammoniaque, l'autre, éthérée, tenant la quinine en dissolution ; si le sel renferme de la cinchonine, celle-ci reste en suspension à la surface de la couche aqueuse. Tout sulfate de quinine commercial donne ainsi une petite couche chatoyante de cinchonine ; si elle est très-faible, le sulfate peut être considéré comme suffisamment pur. (M. LIEBIG.)

S'agit-il de déterminer la proportion de la cinchonine, il faut, par un premier essai, reconnaître le poids de la quinine dissoute dans l'éther ; puis, dans un deuxième essai, substituer à ce dissolvant le chloroforme qui dissout les deux alcalis, dont on prend aussi le poids. La différence entre les deux pesées donne approximativement la proportion de la cinchonine, car, dans les circonstances de l'opération, l'éther dissout toujours un peu de cinchonine en même temps que la quinine.

γ. La *cinchonidine* (*quinidine* des Allemands), tout en étant plus soluble dans l'éther que la cinchonine, l'est cependant bien moins que la quinine, et peut encore se découvrir par la méthode précédente, si l'éther n'est pas employé en trop grande quantité.

δ. Quant à la *quinidine*, la grande différence de solubilité qui existe entre l'oxalate de cet alcali et son isomère, l'oxalate de quinine, permet de distinguer ces deux sels. En effet, l'oxalate de quinidine est assez soluble dans l'eau froide pour ne pas pouvoir se précipiter par double décomposition, tandis qu'en mélangeant un excès d'oxalate d'ammoniaque avec une solution de sulfate de quinine, on précipite presque toute la quinine à l'état d'oxalate.

(VAN HEIJNINGEN.)

#### Essais des farines et du pain.

485. Les farines de blé sont l'objet de fraudes nombreuses, soit qu'on les mélange avec des produits similaires d'une moindre valeur, soit qu'on cherche à déguiser leur basse qualité par l'addition de substances souvent nuisibles à la santé. Le chimiste expert a donc besoin de connaître les caractères des bonnes farines et de savoir découvrir les altérations de cette denrée importante.

La farine de bonne qualité est d'un blanc légèrement jaunâtre, sans points rougeâtres, gris ou noirâtres, d'une légère odeur particulière, d'un éclat vif, d'une saveur fade. Elle est donc au toucher sèche et pesante; elle adhère aux doigts et forme une espèce de pelote lorsqu'on la comprime dans la main. Mélangée avec de l'eau, elle en prend plus du tiers de son poids, et donne une pâte longue, homogène, élastique, non collante, extensible en nappes minces.

Lorsque la farine est d'une qualité inférieure, elle est d'un blanc mat et contient généralement plus de son que les farines de belle qualité; si on la serre dans la main,

elle échappe entièrement, à moins qu'elle ne provienne de blé humide. Elle donne aussi une pâte plus ou moins courte.

L'humidité exerce sur la farine une influence fâcheuse : elle peut s'altérer au point de la rendre impropre à la panification. Les farines avariées sont ordinairement d'un blanc terne ou rougeâtre ; elles ont une odeur de moisi, quelquefois même une odeur infecte, ainsi qu'une saveur acide, amère et nauséabonde qui produit dans la gorge une sensation d'âcreté plus ou moins prononcée. L'humidité favorise aussi la formation des sporules de divers champignons qui, plus tard, se développent en abondance dans le pain, et dont l'introduction dans les voies digestives peut déterminer des accidents graves.

486. La farine normale renferme :

Du gluten,

De l'amidon,

De la dextrine,

Du glucose,

Des sels,

De l'eau hygrométrique,

Du son.

On désigne sous le nom de *gluten* l'ensemble des substances azotées (albumine et fibrine végétales) contenues dans la farine. C'est la partie la plus importante, celle qui donne à la farine ses qualités éminemment nutritives et la rend propre à la panification. Sans le gluten, une farine ne peut donner une pâte bien levée ni un pain léger et poreux.

L'*amidon* ou matière amylicée constitue plus de la moitié et quelquefois près des trois quarts du poids de

la farine. La proportion de la *dextrine* ou modification soluble de la matière amylacée s'élève, dans la farine, à quelques centièmes.

Le *glucose*, dont la farine contient également quelques centièmes, contribue à la panification par la fermentation qu'il subit dans la pâte, sous l'influence du levain.

Les *sels* qui restent à l'état de *cendres* par la calcination de la farine, ne s'élèvent pas à 2 centièmes (497).

L'eau hygrométrique, contenue naturellement dans les farines non humides, peut être en partie expulsée au bain-marie, dans la proportion de 12 à 15 centièmes. Si l'on chauffe la farine au bain d'huile à 160 ou 165 degrés pendant cinq à six heures, elle se déshydrate entièrement, et alors la perte d'eau peut être de 15 à 20 centièmes.

Le *son* (ligneux, matière grasse, etc.) est formé par les débris des parties corticales du blé : on peut le mettre en évidence en passant la farine à travers un tamis fin. Les farines bien blutées n'en renferment presque pas.

487. Le pain renferme évidemment les mêmes substances que la farine, seulement la panification modifie la forme du gluten et de l'amidon, de manière que ces corps ne peuvent plus être isolés mécaniquement ; de même elle altère les proportions du glucose et de la dextrine. L'addition du sel de cuisine à la pâte augmente nécessairement, pour le pain, la proportion des cendres.

Le pain renferme aussi bien plus d'eau que la farine. Le pain des boulangeries civiles de Paris présente  $\frac{5}{6}$  de mie et  $\frac{1}{6}$  de croûte ; la mie contient 45, la croûte 15, et le tout ensemble, 40 pour 100 d'eau. Le pain des mu-

nitions militaires contient  $\frac{4}{5}$  de mie, où se trouvent en moyenne 50 pour 100 d'eau, et  $\frac{1}{5}$  de croûte avec 15 pour 100 d'eau, ce qui fait pour 100 parties de ce pain, 57 parties de substance sèche et 43 parties d'eau.

On croit généralement que le *pain tendre* diffère du *pain rassis* par une plus forte proportion d'eau, et l'on attribue à une dessiccation progressive la consistance qu'il acquiert après avoir été retiré du four. Mais c'est là une erreur : la différence tient uniquement à un état moléculaire particulier ; on sait, d'ailleurs, qu'en réchauffant le pain rassis on peut lui rendre les qualités du pain frais.

488. Les substances qu'on ajoute frauduleusement à la farine de blé sont :

La fécule de pommes de terre ;

Les farines d'autres graminées (riz, orge, maïs, avoine, seigle) ;

Les farines de légumineuses (féveroles, vesces, pois, haricots, fèves, lentilles) ;

La farine d'ivraie ;

La farine de sarrasin ;

La farine de graine de lin ;

Les substances minérales (plâtre, craie, chaux, alun, etc.).

On découvre l'addition de ces matières : par l'examen du gluten fourni par la farine ; par l'examen des eaux de lavage qui s'écoulent dans la préparation de ce gluten ; par l'examen microscopique de la farine, aidé de quelques essais chimiques ; et enfin, par la détermination des cendres qu'on obtient par la combustion de la farine suspecte.

C'est l'ensemble des résultats fournis par ces divers

essais qu'il faut prendre en considération, lorsqu'il s'agit de se prononcer dans une expertise judiciaire ; un caractère isolé ne suffit pas pour accuser la fraude, et n'acquiert de la valeur qu'autant qu'il se trouve confirmé par d'autres indices.

489. *Examen du gluten.* — Dans les essais des farines, il faut toujours isoler le gluten, afin d'en apprécier la qualité et la quantité.

A cet effet, on mélange 30 grammes de farine dans une capsule, à l'aide d'une baguette, avec 15 grammes d'eau ; on malaxe ensuite la pâte, dans le creux de la main, sous un très-petit filet d'eau, ou mieux, dans un bol de verre ou de porcelaine à moitié rempli d'eau. Le gluten s'obtient pour résidu dans cette opération ; l'amidon et les autres parties de la farine sont entraînés par les eaux de lavage.

Le gluten de froment de bonne qualité est homogène, élastique, d'un blond jaunâtre, d'une odeur fade, et s'étale en plaques lorsqu'on le met sur une soucoupe. Si la farine a été mal fabriquée, le gluten est grenu, difficile à rassembler dans la main ; il présente quelquefois ce caractère lorsque la farine a été trop échauffée pendant la mouture du grain, par l'effet d'une trop grande vitesse des meules ; une semblable farine a une odeur particulière, elle sent, comme on dit, la pierre à fusil.

L'examen attentif des caractères du gluten peut souvent faire présumer si la farine de blé a été, ou non, frauduleusement mélangée avec des farines étrangères. En effet, le gluten d'un mélange, à parties égales, de blé et de *seigle* est très-visqueux, noirâtre, sans homogénéité ; il se désagrège, adhère en partie aux doigts, et s'étale

beaucoup plus que le gluten de blé. Le gluten d'un mélange de blé et d'*orge* est désagrégé, sec, non visqueux, d'un brun rougeâtre sale, et paraît formé de filaments vermiculés, entremêlés et tordus sur eux-mêmes. Avec un mélange, à parties égales, de blé et d'*avoine*, on obtient un gluten jaune noirâtre, offrant à sa surface un grand nombre de petits points blancs ; avec un semblable mélange de blé et de *maïs*, le gluten est jaunâtre, non visqueux, ferme, et ne s'étale pas comme le gluten de froment pur.

L'addition des farines de *légumineuses* fait perdre au gluten des céréales son liant, son élasticité, et le divise au point de le rendre susceptible de passer à travers un tamis comme l'amidon.

Le gluten d'un mélange, à parties égales, de farine de blé et de farine de *sarrasin*, est très-homogène et s'obtient aussi facilement que le gluten de blé pur ; humide, il a un aspect gris noirâtre ; sec, il a une couleur noire assez foncée.

Quant aux proportions du gluten, elles varient dans une bonne farine, suivant l'espèce de blé qui l'a fournie, suivant le climat, la nature du sol, les engrais, la température de l'année, etc. Plus une farine est riche en gluten, meilleure elle est. Les farines de première qualité donnent de 10 à 11 pour 100 de gluten sec ; les farines inférieures en donnent de 8 à 9 pour 100 à l'état humide. Tel qu'on l'obtient par le lavage de la pâte, le gluten pèse environ le triple de ce qu'il pèse à l'état sec.

490. *Fécule de pommes de terre*. — Pour découvrir cette substance, on peut utiliser le fait suivant : lorsqu'on triture convenablement, dans un mortier, un mélange de

farine de blé et de fécule de pommes de terre, la fécule, en raison du volume plus considérable de ses grains, s'écrase la première avant que l'amidon de blé soit atteint ; traité par l'eau, le mélange donne ensuite un liquide qui se colore en bleu par l'iode. Dans les mêmes circonstances, la farine pure donne un liquide qui ne se colore pas, ou du moins, qui prend une coloration différente par le même réactif.

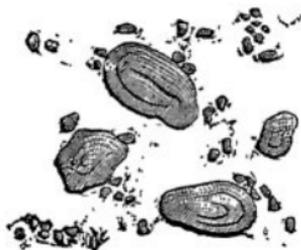
L'expérience se fait de la manière suivante : On prend une certaine quantité de farine, et l'on en sépare le gluten par le procédé indiqué précédemment, en recevant les eaux de lavage dans une terrine. Après les avoir toutes recueillies, on agite bien le mélange de liquide et de parties solides en suspension, et on le verse dans un verre à pied, conique et assez haut, où on le laisse reposer environ une heure. Il se forme ainsi au fond un dépôt qu'il importe de ne pas troubler ; à l'aide d'un siphon, on décante ensuite l'eau surnageante, et, deux heures après, on aspire avec une pipette la nouvelle couche de liquide qui s'est rassemblée à la surface du dépôt, à mesure que celui-ci a pris plus de cohésion. Ce dépôt est formé de deux couches distinctes : l'une, supérieure, grise, consiste en gluten divisé et non élastique ; l'autre, inférieure, d'un blanc mat, se compose de la matière amy-lacée. On enlève la couche grise à l'aide d'une petite spatule ; une légère résistance, qu'il ne faudrait pas chercher à vaincre, marque la limite de la couche d'amidon. Lorsque celle-ci est devenue presque solide, on la détache du verre en appuyant légèrement le bout du doigt autour de la paroi interne, jusqu'à ce que la masse se sépare avec sa forme conique ; on la dépose alors sur un

fragment de plâtre ou de porcelaine déglourdie, où elle ne tarde pas à se sécher convenablement. Si la farine essayée est pure, le cône sera homogène ; si elle contient de la fécule, celle-ci s'étant précipitée la première, en raison de sa plus grande densité, occupera le sommet du cône. Dans ce dernier cas, en enlevant avec une spatule les différentes couches du cône et en les triturant isolément dans un mortier d'agate, d'abord avec la molette sèche, puis avec un peu d'eau froide, on obtiendra une liqueur qui, filtrée, se colorera par l'iode en bleu foncé, si elle provient des couches de fécule, ou n'en prendra qu'une teinte jaune ou rose violacé pâle, si elle provient des couches d'amidon de blé. (Si l'on triturait trop longtemps, l'amidon pourrait acquérir une divisibilité assez grande pour se colorer aussi en bleu par l'iode. Il ne faut pas non plus, pour la trituration, employer un mortier de biscuit non émaillé, dont les parois présentent trop d'aspérités saillantes.)

L'expérience précédente peut être modifiée : On peut faire passer par un tamis de soie les eaux de lavage du gluten, afin de retenir les débris de gluten et de son entraînés ; décanter la liqueur dans un vase conique dès qu'un notable dépôt s'est formé ; enlever l'eau surnageante sans attendre qu'elle se soit éclaircie ; délayer le dépôt dans de nouvelle eau, laisser reposer le mélange pendant le temps nécessaire pour qu'une portion des particules remises en suspension ait pu se précipiter, et répéter cinq ou six fois ces opérations successives sur le dépôt, de moins en moins considérable. Le dépôt le plus lent à se former ne contiendra presque que des grains d'amidon ; le dépôt le plus prompt à se former renfer-

mera surtout des grains de fécule; les dépôts intermédiaires seront composés de grains des deux espèces de matière amylacée. On examine chaque dépôt avec la solution d'iode.

Il est indispensable de vérifier les résultats précédents par le microscope, en s'appuyant sur ce qu'une faible dissolution de potasse n'agit pas sensiblement sur les grains d'amidon, tandis qu'elle gonfle les grains de fécule et en augmente considérablement le volume. On étend la farine suspecte en couches très-minces sur le porte-objet d'un microscope, et on la délaie dans de l'eau contenant tout au plus 2 pour 100 de potasse : les grains de farine de blé n'éprouveront que peu ou point de changement, mais les grains de fécule s'étendront en plaques minces et transparentes, atteignant jusqu'à 10 et 15 fois le volume des grains d'amidon (*fig. 125*). On rend le phénomène encore plus sensible, en ajoutant préalablement quelques gouttes de solution d'iode au mélange desséché avec précaution; la couleur bleue que prend alors la fécule permet d'en saisir plus facilement les contours et d'en apprécier plus sûrement le volume.



*Fig. 125.*

Le même procédé est applicable à la recherche de la fécule dans le pain. A cet effet, on verse sur le porte-objet du microscope deux ou trois gouttes de solution de potasse dans lesquelles on écrase un très-petit fragment de mie de pain, et l'on y ajoute un peu d'eau iodée : si le pain est falsifié, on apercevra alors des grains

de fécule fortement distendus et colorés en bleu.

491. *Riz et maïs.* — La sophistication de la farine de blé par les farines de maïs et de riz peut aussi se découvrir au microscope.

On malaxe la farine suspecte sous un filet d'eau, en recevant le liquide sur un tamis serré. L'eau qui traverse le tamis laisse déposer l'amidon; on le recueille et on l'examine au microscope. Dans le cas de fraude, on découvre aisément les fragments anguleux, demi-translucides (*fig. 126*) que contiennent toujours les farines de



*Fig. 126.*

riz et de maïs, et qui résultent de la juxtaposition et de la configuration polyédrique des grains amylacés dans le périsperme corné de ces fruits.

Lorsqu'on a soin de ne recueillir chaque fois que les portions d'amidon qui se déposent les premières, on peut découvrir la fraude quelque petite que soit la quantité de farine étrangère ajoutée.

Une solution très-étendue de potasse caustique, étant ajoutée, en petite quantité, à la farine de maïs, lui communique une teinte jaune.

La farine de riz n'est mélangée avec celle de blé que dans des circonstances exceptionnelles; les fraudes se font bien plus fréquemment avec de la farine de maïs.

492. *Graine de lin.* — Lorsqu'on délaie de la farine de tourteaux de graine de lin sur le porte-objet du microscope, avec de l'eau contenant 14 pour 100 de potasse, on découvre un grand nombre de petits corps très-ca-

ractéristiques, plus petits que les grains de fécule, d'un aspect vitreux, le plus souvent colorés en rouge, et formant ordinairement des carrés ou des rectangles très-réguliers (*fig. 127*). Les petits fragments qui proviennent de l'enveloppe de la graine, peuvent être retrouvés dans la farine et même dans le pain de seigle contenant 1 pour 100 de farine de lin. Pour les découvrir, on écrase un très-petit morceau de mie de pain, ou on délaie un peu de farine blutée, sur le porte-objet du microscope, dans quelques gouttes d'une solution de potasse.



*Fig. 127.*

Il convient de confirmer l'indication du microscope par l'expérience suivante : On laisse tremper une cinquantaine de grammes de la farine suspecte dans l'éther pendant deux à trois heures; on filtre la liqueur éthérée et on l'évapore à siccité. Le résidu qui contient l'huile de seigle et l'huile de lin, est ensuite traité par une solution de protonitrate de mercure, obtenue en dissolvant à froid du mercure dans un excès d'acide nitrique. Par l'action de la solution mercurielle, l'huile de seigle se prend en une masse solide d'un beau rouge. On lave celle-ci avec de l'eau, pour enlever le sel mercuriel, et on la traite par une petite quantité d'alcool à 36 degrés bouillant; on décante la liqueur alcoolique bouillante, et on l'évapore; le nouveau résidu qu'on obtient ainsi, est en grande partie composé d'huile de lin.

493. *Sarrasin.* — La farine mélangée avec du sarrasin est moins veloutée, moins douce au toucher, plus sèche,

moins adhérente aux doigts, d'une saveur moins agréable et plus âcre que la farine de froment pur. On y remarque çà et là des particules noirâtres dues à des fragments du péricarpe du sarrasin. Elle est d'un blanc terne et sale, ne se pelotonne pas autant que la farine de blé pure, et passe plus facilement par le tamis.

Le gluten d'une farine sophistiquée par du sarrasin est gris et même noir (489). Si l'on examine au microscope l'amidon déposé dans les eaux de lavage, on y remarque des agglomérats de matière amylacée, à formes polyédriques et analogues à ceux du maïs (*fig. 126*).

494. *Ivraie*. — L'introduction de l'ivraie dans la farine de blé peut gravement compromettre la santé publique.

Cette fraude peut se reconnaître au moyen de l'alcool. On met la farine suspecte en digestion avec de l'alcool à 35 degrés; plus la farine est pure, plus l'alcool reste limpide; il ne prend qu'une couleur paille plus ou moins foncée, suivant que la farine renferme plus ou moins de péricarpe de blé, échappé au blutage; l'alcool dissout ainsi une résine particulière, mais la saveur de la solution n'est pas désagréable. Lorsque, au contraire, on fait digérer l'alcool avec de la farine mêlée de graine d'ivraie, il prend aussitôt une couleur verdâtre, qui se fonce peu à peu; la saveur de cette teinture alcoolique est astringente et nauséabonde. Évaporée à siccité, la teinture laisse une résine jaune verdâtre, dont la saveur désagréable est encore plus prononcée.

495. *Légumineuses*. — Les farines de lentilles et de vesces, en raison de leur couleur brune, ne peuvent guère être ajoutées qu'à des farines de blé de qualité in-

férieure. Au contraire, les farines de féveroles, ainsi que celles de haricots et de pois, dont la teinte vert d'eau se perd aisément au sein d'une masse considérable de matière blanche, s'associent bien à toute espèce de farine de blé, tant que leur proportion est inférieure à 5 pour 100; au delà de cette limite, la blancheur, l'odeur et la saveur des farines en sont altérées. Celles-ci perdent alors la faculté de se pelotonner par la pression de la main, fournissent des pâtes grasses, douces au toucher et comme savonneuses; parfois même, comme avec la farine de haricots, elles deviennent impropres à une panification régulière. Ce n'est donc que dans une faible proportion qu'on peut mélanger les farines de légumineuses avec les farines de blé.

Pour peu que cette proportion s'élève, les farines exhalent une odeur caractéristique (surtout pour les haricots et les pois), lorsqu'on les délaie dans un peu d'eau bouillante.

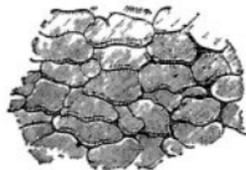
Voici comment on procède pour découvrir les mélanges de légumineuses : La farine suspecte est mise en pâte, enveloppée d'un linge, et malaxée sous un filet d'eau. On prend note, dans cette opération, s'il y a lieu, de l'odeur de la masse, de l'aspect gras de la pâte, de l'état savonneux des eaux de lavage, du peu d'éclat, de ténacité et de plasticité du résidu de gluten. Les eaux de lavage ayant été recueillies, on les agite pour remettre en suspension le dépôt qui s'y est formé; on passe le mélange liquide par un tamis de soie, afin de retenir les débris de gluten, et on le partage en deux portions.

L'une de ces portions est abandonnée à elle-même à la température de 10 ou 20 degrés, afin qu'elle entre en

fermentation. Si le mélange liquide, privé de gluten, ne renferme pas de farine de légumineuses, il n'éprouvera, dans ces circonstances, que la fermentation lactique, et ne dégagera que l'odeur du lait aigri. Si, au contraire, le même mélange contient des légumineuses, il éprouvera, dans les mêmes circonstances, la fermentation putride, et exhalera l'odeur du fromage pourri.

L'autre portion du mélange liquide est soumise au traitement suivant : On l'étend d'eau, afin de faciliter la précipitation des particules en suspension, et on abandonne au repos. Quand le dépôt s'est formé, on décante la liqueur surnageante, on la filtre et l'on y cherche la *légumine* de la manière suivante : On concentre la liqueur avec précaution jusqu'à ce qu'on voie se former à la surface une pellicule jaunâtre et translucide ; on laisse refroidir et l'on filtre de nouveau pour séparer les quelques flocons d'albumine coagulée que donnent toutes les farines, puis on y verse, goutte à goutte, un très-léger excès d'acide acétique. Pour peu qu'il y ait de la légumine, il se produit alors un dépôt blanc et floconneux, lequel, recueilli et lavé, présente les caractères suivants : Au microscope, il apparaît sous la forme de lamelles à bords échancrés ; il est sans odeur ni saveur ; par la dessiccation, il acquiert la dureté et la translucidité de la corne ; il n'est pas coloré par l'eau iodée ; il est insoluble dans l'alcool et l'eau ; l'eau bouillante ne le rend pas gélatineux ; il est fort soluble dans la potasse aqueuse et dans l'ammoniaque, et les solutions sont précipitées par les acides chlorhydrique, nitrique, acétique, oxalique et citrique ; par une ébullition prolongée dans l'eau, il perd sa solubilité dans l'ammoniaque.

Reste encore à examiner au microscope le dépôt qui s'est formé dans les eaux de lavage du gluten. La nature caractéristique de la substance cellulaire contenue dans les farines de légumineuses permet de distinguer celles-ci des farines de céréales. Les observations microscopiques se font de la manière suivante : Après avoir partagé en deux portions très-inégales le dépôt des eaux de lavage, on examine directement la portion la moins considérable. On la délaie avec précaution sur des lames de verre : avec de l'eau ordinaire, pour en saisir l'aspect général ; avec de l'eau iodée, qui, colorant les globules d'amidon, laisse incolore le tissu qui les enveloppe à la manière d'un réseau à mailles hexagonales (*fig. 128*) ; avec quelques gouttes d'eau contenant 10 pour 100 de potasse, de manière à dissoudre également la matière amylacée et à ne laisser intact que le tissu réticulé ; et enfin avec de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, de manière à se débarrasser aussi de l'amidon.



*Fig. 128.*

La portion la plus considérable du dépôt des eaux de lavage est, à plusieurs reprises, mise en suspension dans l'eau, puis abandonnée au repos le temps nécessaire pour que les grains amylacés les plus volumineux puissent se précipiter ; le dépôt le plus prompt à se former est ensuite examiné au microscope. Les grains amylacés des légumineuses se rapprochent, par la forme et le volume, des grains de fécule ; lorsqu'ils sont imprégnés d'eau, ils laissent, pour la plupart, apercevoir tantôt une simple fente longitudinale dirigée dans le sens de leur grand axe,

tantôt une double fente se croisant de manière à simuler une sorte d'étoile. Les particules qui restent le plus longtemps en suspension dans l'eau se composent principalement des débris du tissu cellulaire, de sorte que c'est là surtout qu'il faut chercher celui qui peut provenir des légumineuses.

On peut aussi découvrir directement dans la farine suspecte le tissu cellulaire particulier aux légumineuses, en l'examinant au microscope, après l'avoir délayée dans la potasse caustique. Mais ce moyen n'est pas applicable au pain.

496. Si l'on croit avoir trouvé, à l'aide du microscope, le tissu réticulé propre aux légumineuses, on peut confirmer ces indications par quelques essais chimiques que nous allons indiquer.

Les *fèves*, les *féveroles* et les *lentilles* renferment, dans leurs enveloppes, un tannin ayant la propriété de communiquer une teinte noire ou verte aux sels de fer; le blé, les haricots et les pois ne renferment pas ce tannin. La coloration du sulfate de fer (sel ferroso-ferrique) devient surtout évidente si l'on délaie, dans la solution de ce sel, le son resté sur le tamis de soie par lequel on a passé la farine.

Lorsqu'on délaie sur un fond blanc, dans le sulfate de fer, une petite quantité de la farine suspecte, de manière à en faire une bouillie épaisse, on remarque les effets suivants : La farine de blé pure ne prend qu'une légère teinte jaune; la farine de haricots se colore en jaune orangé pâle; la farine de féveroles prend une légère teinte vert-bouteille. Cette dernière coloration est encore sensible, à l'intensité près, avec un mélange de 10 pour 100 de féveroles.

Les farines de *féveroles* et de *vesces* prennent une belle couleur rouge sous l'influence d'un dégagement successif d'acide nitrique et d'ammoniaque; les autres farines restent incolores ou ne jaunissent que légèrement par le même traitement. Pour faire l'expérience, on enduit d'une couche de farine le bord intérieur d'une capsule de porcelaine; on verse de l'acide nitrique au fond de la capsule, et on le vaporise de manière à exposer la farine à l'action de la vapeur. Quand une partie de la farine est devenue jaune, on remplace l'acide par de l'ammoniaque, et on l'abandonne à l'air. Dans le cas d'un mélange de *féveroles* ou de *vesces*, on obtient, par ce moyen, des taches rouges, toujours visibles à la loupe, et dont le nombre varie suivant la proportion du mélange.

Pour reconnaître les mêmes légumineuses dans le pain, il faut, autant que possible, isoler le principe qui produit la coloration. A cet effet, on traite le pain par l'eau froide, et l'on jette ensuite la bouillie sur le tamis; par le repos, la liqueur passée se sépare en deux couches: la couche supérieure, décantée, et évaporée convenablement, est à épuiser par l'alcool; la solution alcoolique, évaporée à son tour, laisse, sur les bords de la capsule, une couche d'une substance extractive; c'est celle-ci qu'on soumet au traitement successif de l'acide nitrique et de l'ammoniaque. Si le pain a été préparé avec de la farine frelatée, la matière extractive prend partiellement une belle coloration rouge; celle-ci ne se présente jamais avec du pain de froment pur.

Ajoutons que les farines de *féveroles*, de *vesces* et de *lentilles* donnent par le traitement au bain-marie, avec de l'acide chlorhydrique étendu de 3 ou 4 fois son vo-

lume d'eau, un résidu de tissu cellulaire fortement coloré en rouge lie de vin. Les farines de blé, de haricots et de pois ne donnent ainsi qu'un résidu incolore. (Il faut, bien entendu, faire l'expérience sur le dépôt formé dans les eaux de lavage de ces farines.)

497. *Cendres des farines et du pain.* — La farine de froment blutée donne, par l'incinération, un résidu dont la quantité n'atteint pas 2 pour 100. Ce résidu est sec, fritté, non déliquescent; traité par l'eau distillée, il donne une solution légèrement alcaline au papier de tournesol; il se compose en plus grande partie de phosphates à base de potasse, de soude et de magnésie, avec de petites quantités de chaux et d'oxyde de fer, ainsi que de sulfates et de silice.

Les farines de légumineuses donnent des cendres dont les proportions sont généralement supérieures de 1 ou de 2 centièmes aux proportions des cendres de la farine de froment; cependant cette différence est trop faible pour accuser les fraudes d'une manière certaine.

Mais voici un fait plus concluant: les cendres de la farine de froment contiennent les phosphates alcalins à l'état de sels bibasiques (pyrophosphates) dont la solution aqueuse donne, avec le nitrate d'argent, un précipité parfaitement *blanc*, qu'une exposition de plusieurs jours à la lumière ne colore pas.

Les légumineuses, au contraire, contiennent les alcalis et l'acide phosphorique dans une proportion telle que l'incinération donne toujours pour résidu des phosphates alcalins tribasiques, dont la solution précipite le nitrate d'argent en jaune; de plus, les légumineuses renferment toujours de petites quantités de chlorures. Lors donc

qu'on ajoute du nitrate d'argent à la solution des cendres d'une farine contenant une proportion notable de légumineuses, on obtient un précipité *jaune pâle*, composé d'un mélange de chlorure et de phosphate d'argent tribasique; ce précipité finit par se colorer en violet à la lumière, en même temps que la liqueur surnageante prend une teinte vineuse. La présence des phosphates alcalins tribasiques dans la cendre des légumineuses la rend également très-déliquescente et alcaline.

498. La détermination des cendres d'une farine suspecte a aussi pour but de mettre en évidence l'addition des *substances minérales*. Sous ce rapport, l'incinération directe d'un certain poids de farine donne immédiatement un résultat certain, en indiquant si le chiffre des cendres est égal ou supérieur à la quantité normale.

Si la proportion des cendres dépasse le chiffre normal, il faut trouver la substance qui donne cet excédant.

Les *os moulus* se découvrent de la manière suivante : On commence par séparer le gluten de la farine suspecte, en recevant les eaux de lavage dans un vase conique; la matière minérale, se précipitant la première, vient alors occuper le fond du vase. Après quelques heures de repos, on décante le liquide, on enlève avec soin le dépôt conique et on le dessèche. Le sommet du cône est mis à part et incinéré. Si les cendres renferment de la terre d'os (phosphate et carbonate de chaux), elles feront effervescence avec l'acide chlorhydrique ou nitrique; leur solution précipitera en blanc par l'ammoniaque et l'oxalate d'ammoniaque; le précipité blanc produit par l'oxalate d'ammoniaque, étant calciné au rouge dans un creuset, donnera de la chaux vive brunissant le papier de curcuma.

Le *sable* se trouve en délayant la farine dans l'eau; une matière grenue, croquant sous la dent, insoluble dans les acides, se précipitera immédiatement au fond du vase.

La *craie*, la *magnésie carbonatée*, les *cendres végétales* (ces dernières sont ajoutées aux farines pour favoriser l'élévation de la pâte et la cuisson du pain), les carbonates en général se reconnaissent à l'effervescence que les acides produisent dans les eaux de lavage du gluten. Si la base du carbonate est la chaux, la solution acide donnera, avec l'oxalate d'ammoniaque, un précipité blanc, soluble dans l'acide nitrique; si la base est la magnésie, le phosphate de soude ammoniacal formera un précipité blanc grenu; si la base est la potasse, celle-ci formera un précipité jaune-serin avec le bichlorure de platine. L'addition des cendres végétales se reconnaît aussi à l'alcalinité prononcée de la farine délayée dans l'eau.

La *chaux libre* communique également à la farine une forte réaction alcaline; les eaux de lavage de la pâte donnent une liqueur qui, filtrée, précipite du carbonate de chaux par les carbonates alcalins.

Le *plâtre* se découvre en faisant bouillir dans de l'eau acidulée une petite quantité de la farine suspecte: le liquide filtré donne alors les réactions caractéristiques de la chaux (avec l'oxalate d'ammoniaque), et de l'acide sulfurique (avec le chlorure de baryum). On peut aussi calciner la farine dans un creuset couvert, de manière à la charbonner et à transformer le sulfate en sulfure: quelques gouttes d'acide chlorhydrique, versées sur le résidu, en dégagent alors de l'hydrogène sulfuré, et la

liqueur acide filtrée présente les réactions des sels de chaux.

L'*alun* est quelquefois ajouté aux farines en petite quantité (moins de 1 pour 100) pour les rendre plus blanches. Il suffit, pour découvrir ce sel, de triturer la farine avec de l'eau distillée, et de chercher, dans la liqueur filtrée, l'acide sulfurique par le chlorure de baryum et l'alumine par la potasse; d'ailleurs, la saveur légèrement astringente de la liqueur filtrée trahit également la présence de l'alun.

499. On arrive, par des procédés semblables aux précédents, à découvrir dans le pain les substances minérales ajoutées par fraude à la farine qui a servi à le fabriquer.

Le *sulfate de cuivre* est aussi à prendre en considération dans l'analyse des cendres du pain. Il est reconnu, en effet, qu'il suffit de l'addition, à la pâte, d'une très-minime quantité de ce sel pour donner une belle apparence au pain fabriqué avec des farines avariées ou de mauvaise qualité; mais les-sels de cuivre étant vénéneux, cette pratique est évidemment répréhensible. Rien n'est, d'ailleurs, plus facile que de découvrir le cuivre.

Quelquefois, si la proportion du sel de cuivre n'est pas trop faible, on le trouve déjà en arrosant d'une solution de ferrocyanure de potassium la mie du pain suspect: on voit alors s'y former des taches rouges ou brunes, dues à du ferrocyanure de cuivre.

L'incinération de 200 gr. de pain permet de mettre en évidence les moindres traces du métal vénéneux. On traite la cendre par l'acide nitrique, et l'on évapore le mélange à siccité jusqu'à ce qu'il ait pris la consistance

d'une pâte poisseuse ; on y ajoute alors de l'eau distillée, et l'on filtre. Dans la liqueur filtrée, on verse un excès d'ammoniaque, puis quelques gouttes de sous-carbonate d'ammoniaque ; on filtre de nouveau et l'on concentre, par l'évaporation, la liqueur filtrée, après l'avoir légèrement acidulée par l'acide nitrique. La solution qu'on obtient ainsi donne, avec le ferrocyanure de potassium jaune et le sulfhydrate d'ammoniaque, les réactions caractéristiques des sels de cuivre.

#### Essais des huiles grasses.

500. La différence de prix des huiles occasionne dans le commerce des fraudes fréquentes : ainsi l'huile d'olive destinée à la table est mélangée avec des huiles de moindre valeur, telles que les huiles d'œillette, de sésame ou d'arachide ; l'huile d'olive pour fabrique est falsifiée avec l'huile de colza ; l'huile de colza elle-même est additionnée d'huile d'œillette, de cameline, de lin, et le plus souvent d'huile de baleine ; l'huile de chènevis est fraudée avec de l'huile de lin, ordinairement d'un prix moins élevé, etc.

On n'a que des moyens très-impairfaits de reconnaître ces falsifications. Les méthodes qu'on emploie pour cela sont fondées : sur les différences de densité des huiles grasses ; sur la réaction qu'elles présentent avec l'acide hyponitrique qui a la propriété de solidifier l'oléine ; sur le dégagement de chaleur plus ou moins considérable qu'elles occasionnent au contact de l'acide sulfurique concentré ; sur les changements de coloration et de consistance qu'elles éprouvent par l'action des acides et des alcalis.

501. **Emploi de l'aréomètre.** — On a proposé de distinguer les huiles grasses en prenant leurs densités à l'aide d'un aréomètre (dit *oléomètre*) à réservoir cylindrique très-grand, et à tige très-longue, portant inscrites les densités depuis 0,8 jusqu'à 0,94 pour la température de 15 degrés; à chaque densité correspond une huile commerciale, à 0,917 l'huile d'olive, à 0,925 l'huile d'œillette, à 0,939 l'huile de lin, etc. L'alcoomètre centésimal ordinaire peut servir pour ces déterminations. Cependant les densités de beaucoup d'huiles sont évidemment trop rapprochées pour que l'aréomètre fournisse des indications précises, et d'ailleurs on n'a pas encore prouvé que les huiles de même origine présentent réellement cette constance de densité que ce procédé leur suppose, et qui n'est propre qu'aux composés chimiques définis. (M. LEFEBVRE.)

Sans doute, la détermination de la densité d'une huile suspecte peut être utile comme renseignement, surtout quand la question est limitée à certaines huiles : il est reconnu, par exemple, que l'huile d'œillette est toujours plus dense que l'huile d'olive pure ou l'huile d'amandes douces. Mais le chiffre de la densité ne peut jamais être invoqué comme une preuve certaine de la fraude.

502. **Action de l'acide hyponitrique.** — L'oléine des huiles grasses étant chimiquement différente du principe liquide des huiles siccatives, on peut, pour reconnaître les mélanges de ces deux classes d'huiles, avoir recours à l'action particulière que l'acide hyponitrique exerce sur l'oléine : celle-ci, en effet, se solidifie sous l'influence de cet agent, en se transformant en *élaïdine*, tandis que

le principe liquide des huiles siccatives ne se concrète pas dans les mêmes circonstances.

Cette différence permet surtout de reconnaître la pureté de l'huile d'olive.

Lorsqu'on bat l'huile d'olive pure avec le douzième de son poids d'une solution de mercure dans l'acide nitrique concentré (cette solution dégage de l'acide hyponitrique), l'huile se solidifie complètement après une ou deux heures de contact avec le mélange acide, tandis que l'huile d'œillette et les huiles siccatives, en général, restent toujours liquides. Si l'huile d'olive est mélangée avec une de ces huiles, sa solidification est retardée, et elle l'est d'autant plus que la proportion de l'huile étrangère y est plus considérable. (POUTET.)

Pour faire ce genre d'essais, il est préférable d'employer de l'acide nitrique additionné d'acide hyponitrique; on agite 2 ou 3 centièmes de ce mélange avec l'huile d'olive qu'on suppose altérée, et l'on fait la même opération sur de l'huile d'olive parfaitement pure, dans un flacon de même dimension. On abandonne ensuite l'essai dans une cave ou dans un lieu dont la température soit assez basse (à 10 degrés au moins), et l'on observe avec soin le moment où l'huile est assez épaisse pour qu'on puisse renverser les flacons sans qu'il en coule rien. Si l'échantillon qu'on essaie est pur, il se solidifiera en même temps que l'huile servant de comparaison; s'il est additionné d'un centième seulement d'huile d'œillette, il se solidifiera 40 minutes seulement après, et même plus tard encore dans le cas d'une addition plus forte.

Il est évident que le procédé précédent n'est pas applicable aux mélanges de l'huile d'olive avec d'autres

huiles grasses non siccatives, car l'oléine de celles-ci se solidifie également sous l'influence de l'acide hyponitrique.

**503. Dégagement de chaleur par le mélange des huiles avec l'acide sulfurique.** — Lorsqu'on traite les diverses huiles grasses par l'acide sulfurique concentré, on observe des différences assez marquées dans l'élévation de la température au moment du mélange. Pour rendre les résultats comparables, il faut avoir soin d'opérer dans des conditions absolument identiques. En effet, l'élévation de température dépend, non-seulement de l'action chimique particulière à l'huile employée, mais encore d'une foule de circonstances étrangères, telles que la proportion et le degré de concentration de l'acide, la température des deux liquides avant le mélange, la durée de la mixtion, la nature propre du vase et, par suite, sa capacité calorifique, etc.

On a remarqué que les huiles siccatives, au contact de l'acide sulfurique concentré, s'échauffent toujours bien plus que les huiles grasses non siccatives, et donnent même lieu à un dégagement d'acide sulfureux.

Pour faire ces essais, on peut opérer sur 15 grammes d'huile et d'acide. Après avoir noté la température des deux liquides, on les pèse dans un petit vase de verre, on les mêle en les agitant vivement avec un bon thermomètre, et l'on observe attentivement l'élévation maximum de la température. En opérant dans les conditions indiquées, on obtient à peu près les chiffres suivants pour l'élévation de la température, c'est-à-dire pour la différence entre la température initiale de l'huile et la

température. qu'elle présente après sa mixtion avec l'acide :

	ÉLÉVATION DE LA TEMPÉRAT.
Huile d'olive, avec l'acide sulfurique monohydraté.....	37°,7
— d'amandes douces, id. ....	40°,3
— de navette, id. ....	55°,0
— d'œillette, id. ....	70°,5
— de navette avec un acide sulfurique (1) contenant 90 pour 100 d'acide monohydraté.....	37°,2
— de lin, id. ....	74°,0

On voit, par le tableau précédent, que l'*huile d'œillette* donne une élévation de température de 70 degrés, tandis qu'avec l'*huile d'olive* pure cette élévation ne va pas au delà de 37°,7.

Lorsqu'on fait la même expérience sur des mélanges d'*huile d'œillette* et d'*huile d'olive*, on trouve que l'élévation de température est comprise entre les deux chiffres précédents, et qu'elle est en raison directe de la proportion de l'*huile d'œillette* contenue dans le mélange. Ainsi, terme moyen :

10 pour 100 d' <i>huile d'œillette</i> donnent une élévation de	40°,5
20 — — — —	44°,0
50 — — — —	55°,0
80 — — — —	64°,0

Des résultats semblables s'obtiennent avec des mélanges d'*huile de lin* et d'*huile de navette*. On a vu plus haut que l'*huile de lin* pure, par son mélange avec un acide de 90 centièmes, donne un accroissement de température

(1) L'acide sulfurique monohydraté entièrement pur attaque si vivement l'*huile de lin*, que la température du mélange dépasse 100°, et que les décompositions qui en résultent entraînent, dans chaque expérience, des variations de plus de 30°.

de 74 degrés, tandis que cet accroissement n'est que de 37 degrés pour l'huile de navette. Or, dans les mélanges de ces deux huiles, l'élévation de la température est inversement proportionnelle à la quantité d'huile de navette. En effet,

5 pour 100 d'huile de navette donnent une élévation de	73° <sub>0</sub>
10	70° <sub>0</sub>
15	67° <sub>0</sub>
20	64° <sub>5</sub>
(M. MAUMENÉ.)	

#### 504. Coloration des huiles par l'acide sulfurique. —

Les huiles renferment très-souvent de petites quantités de matières qui leur communiquent la propriété de se colorer d'une manière particulière au contact de l'acide sulfurique. Ces effets de coloration peuvent varier suivant la concentration de l'acide.

*a. Acide sulfurique d'une densité de 1,475.* — On agite 1 volume d'acide avec 5 volumes d'huile, jusqu'à ce que le mélange soit complet, et on laisse reposer le tout pendant cinq minutes.

Ne se colorent pas :

Huile de saindoux (elle devient d'un blanc sale).		Huile d'œillette.
— d'arachide.		— de colza.
		— de ricin.

Preignent une coloration :

Huile de cachalot... . } rougeâtre.		Huile de Gallipoli ... } verdâtre.
— de dauphin... . }		— de sésame..... }
— de foie de morue, cramoisie.		— de lin, verte.
— de pied de bœuf, jaunâtre.		— de chènevis, vert foncé.
— d'olive, verdâtre.		— de noix, brunâtre.

Les effets de coloration sont surtout marqués pour

*l'huile de lin* et *l'huile de chènevis*; l'addition de ces huiles, dans la proportion de 10 pour 100, à d'autres huiles, se découvre aisément par la teinte verte qu'elles leur communiquent.

La coloration rouge des *huiles de poisson*, par le même réactif, est assez tranchée pour qu'on les reconnaisse dans d'autres huiles, même en proportion minime; c'est surtout au point de contact de l'acide avec l'huile que la coloration devient visible.

*b. Acide sulfurique d'une densité de 1,530.* — On opère le mélange comme précédemment.

Se colorent légèrement :

Huile de saindoux, blanc sale.	} blanc sale.
— de pied de bœuf, blanc légèrement brunâtre.	
— d'olive, vert jaunâtre.	
— de sésame, blanc sale verdât.	
Huile d'arachide . . . . .	}
— d'aillette . . . . .	
— de ricin . . . . .	
— de colza, rose.	

Preennent une coloration marquée :

Huile de cachalot . . . . .	} rouge.	Huile de noix, grise.
— de dauphin . . . . .		— de chènevis, gris intense.
— de foie de morue, cramoisie.		— de lin, gris sale.
— de Gallipoli, grise.		

Comme les *huiles de chènevis*, de *lin*, de *poisson*, de *Gallipoli* et de *noix* prennent une couleur tranchée, on peut les découvrir dans d'autres huiles.

*c. Acide sulfurique d'une densité de 1,635.* — On opère le mélange comme précédemment.

Ne sont pas colorées :

Huile d'aillette.	Huile de ricin.
— de sésame.	

Prennent une coloration distincte :

Huile de cachalot.....	rouge brunâtre	Huile de chènevis (intense), verte.
— de dauphin.....		
— de foie de morue	très-foncé.	— de Gallipoli.....
— de saindoux....	brune.	— de colza.. .. .
— de pied de bœuf }		— de noix.....
— d'olive (pâle), verte.		— d'arachide.. .. .

On remarque que l'acide sulfurique de 1,635 donne des réactions très-tranchées, fort différentes de celles qu'on obtient avec un acide moins concentré. Il permet de découvrir l'*huile de colza* ou l'*huile de noix* dans l'huile d'olive, ainsi que l'*huile de poisson* dans l'huile de pied de bœuf, lorsque les additions s'élèvent au moins à 10 pour 100.

Un acide sulfurique plus concentré encore ne peut guère servir à produire ces effets de coloration, car il commence à carboniser les huiles. (M. HEIDENREICH.)

**505. Coloration des huiles par l'acide nitrique.** — Cet acide produit aussi des effets différents suivant sa concentration.

*a. Acide nitrique d'une densité de 1,180.* — On agite 1 volume de cet acide avec 5 volumes d'huile, et l'on observe les effets après cinq minutes de repos.

Ne sont pas colorées :

Huile de poisson.	Huile de colza.
— d'arachide.	— d'œillette.
— de saindoux.	— de ricin.

Sont colorées :

Huile de baleine, jaunâtre.	Huile de chènevis, vert sale.
— de dauphin, rose.	— de noix.....
— de pied de bœuf, jaunâtre.	— de lin.....
— d'olive.....	— de sésame, jaune orangé.
— de Gallipoli.. .. }	

La coloration verte, particulière à l'*huile de chènevis*, permet de découvrir celle-ci dans l'huile de lin. L'huile d'olive prend aussi une teinte verte, mais d'une nuance si différente qu'elle ne peut pas être confondue avec la teinte produite par l'huile de chènevis.

*b. Acide nitrique d'une densité de 1,220.* — On opère le mélange comme précédemment.

Ne sont pas colorées :

Huile de foie de morue.		Huile de colza.
— de saindoux.		— de ricin.
— d'arachide.		

Sont colorées :

Huile de baleine, jaune clair.		Huile de sésame, rouge.
— de dauphin, rougeâtre.		— d'olive... } verdâtre.
— de pied de bœuf, jaunâtre.		— de Gallipoli. ... }
— d'œillette, rouge jaunâtre		— de chènevis, vert brunâtre
— de noix, rouge.		— de lin, jaune.

Les colorations produites par les *huiles de chènevis*, de *sésame*, de *noix* et de *dauphin*, sont assez tranchées pour permettre d'en reconnaître 10 p. 100 dans d'autres huiles.

*c. Acide nitrique d'une densité de 1,330.* — On opère comme précédemment :

Ne sont pas colorées :

Huile d'arachide.		Huile de ricin
— de colza.		

Sont colorées :

Huile de baleine. .... } — de dauphin. .... } rouge. — de foie de morue } — de pied de bœuf, jaune très- pâle. } — de saindoux, brun clair. } — d'œillette, rouge. }		Huile de noix..... } rouge fon- — de sésame..... } cé. — d'olive..... } — de Gallipoli... } vert pâle. — de chènevis, brun verdâtre. — de lin, vert devenant brun.
--	--	---

Les colorations précédentes permettent de découvrir plusieurs falsifications, par exemple celle de l'huile d'olive par 10 pour 100 d'*huile de sésame* ou de *noix*.

**506. Coloration par la soude caustique.** — On ajoute 1 volume d'une solution de soude (d'une densité de 1,34) à 5 volumes d'huile, en mélangeant le mieux possible, et l'on chauffe le mélange jusqu'à l'ébullition.

Ne se colorent pas ou se colorent à peine :

Huile de pied de bœuf, blanc sale légèrement jaunâtre. .	Huile de sésame, blanc sale jaunâtre.	
— de saindoux, blanc rosé.	— de ricin . . . . .	} blanc.
— de colza . . . . .	— d'arachide . . . . .	
— d'œillette . . . . .	— de Gallipoli . . . . .	} jaunâtre.
— de noix . . . . .	— de ricin . . . . .	

Prennent une coloration prononcée :

Huile de dauphin . . . . .	} rougeâtre.	Huile de chènevis, jaune brunâtre, épaisse.
— de cachalot . . . . .		— de lin, jaune, fluide.
— de foie de morue		

La soude caustique de la concentration indiquée est particulièrement utile pour distinguer les *huiles de poisson* par la coloration rouge qu'elle leur communique. On peut aussi consulter le tableau précédent lorsqu'il s'agit non de découvrir une falsification, mais de s'assurer de la nature de l'huile elle-même. Ainsi l'*huile de chènevis* acquiert une teinte rouge brun, et devient si épaisse que le vase qui la renferme peut être renversé sans rien perdre de son contenu, tandis que l'*huile de lin* prend une couleur jaune beaucoup plus brillante et reste fluide; l'*huile d'arachide* donne une masse blanche et devient solide par l'addition de l'alcali; les *huiles de Gallipoli* et de *colza* se

comportent de même ; les autres huiles restent fluides.

Lorsqu'on a recours, dans les essais des huiles, aux phénomènes de coloration que nous venons de résumer, il faut user de beaucoup de circonspection et ne jamais se prononcer sans avoir fait les mêmes expériences sur des échantillons d'huile sur la pureté et l'origine desquels on ait une entière certitude.

## VI

### ANALYSE DES MATIÈRES ANIMALES.

507. Il n'est guère possible, dans l'état de la science, de donner, pour les matières animales, une méthode d'analyse qualitative qui soit aussi générale et aussi rigoureuse que celle que l'on emploie pour les substances minérales. Le plus souvent, pour mettre en évidence les substances animales, on est obligé de les isoler, et d'étudier ensuite leurs caractères à l'aide du microscope et des réactifs chimiques. Dans quelques cas seulement on peut suivre une marche plus générale.

#### Caractères des principales substances animales.

508. **Matières albuminoïdes.** — Ces matières, très-répondues dans les liquides et dans les parties solides de l'organisme animal, comprennent l'*albumine*, la *fibrine* et la *caséine*. Elles sont toutes composées de carbone, d'hydrogène, d'azote, d'oxygène et de soufre, dans des proportions peu différentes ; on y trouve également du phosphore, probablement à l'état de phosphate.

Elles sont toutes amorphes, et se décomposent par la distillation, en dégageant des produits ammoniacaux et de l'hydrogène sulfuré.

Elles se présentent sous deux modifications, l'une soluble, l'autre insoluble. On sait, par exemple, que l'albumine qui, en dissolution dans l'eau, forme le blanc d'œuf, est coagulée par la chaleur et devient ainsi entièrement insoluble dans le même liquide ; cette coagulation ne change pas la composition de l'albumine. Ce passage d'une modification à l'autre ne s'effectue pas de la même manière pour toutes les substances albuminoïdes : il a lieu tantôt par l'ébullition du liquide qui les renferme, tantôt par l'addition d'un acide minéral, tantôt déjà d'une manière spontanée.

Les matières albuminoïdes présentent plusieurs réactions caractéristiques :

Les *alcalis caustiques* les dissolvent ; si l'on sature la solution par l'acide acétique, il se forme un précipité gris, floconneux, accompagné d'un dégagement d'hydrogène sulfuré ; en même temps on trouve alors de l'acide phosphorique dans la liqueur.

L'*acide chlorhydrique* concentré et bouillant les dissout, en prenant une teinte violacée. Cette réaction est surtout tranchée avec l'albumine.

L'*acide nitrique* concentré les colore en jaune.

L'*iode* leur communique également une coloration jaune, qui est surtout caractéristique quand on observe la réaction au microscope.

Le *nitrate de mercure* (obtenu par la dissolution du mercure métallique dans l'acide nitrique étendu) les colore en rouge.

Presque tous les *sels métalliques* précipitent la dissolution des matières albuminoïdes ; les précipités sont peu caractéristiques.

Voici les caractères distinctifs des matières albuminoïdes :

*Albumine.* — Une solution d'albumine se coagule à la température de 70°. Lorsque la liqueur est alcaline, il faut, pour produire la coagulation, la saturer d'abord par l'acide acétique, en évitant d'employer celui-ci en excès.

L'acide acétique ne coagule pas les solutions d'albumine.

L'acétate de plomb et le sulfate de cuivre précipitent l'albumine de ses dissolutions.

*Fibrine.* — Elle se distingue des autres matières albuminoïdes par la propriété qu'elle possède de se coaguler spontanément. Elle ne peut exister en dissolution dans un liquide, qu'autant qu'il est sous l'influence de la vie; dès qu'il y est soustrait, la fibrine passe de la modification soluble à la modification insoluble.

*Caséine.* — La solution de la caséine ne se coagule pas par l'ébullition, mais, pendant l'évaporation, elle se recouvre d'une pellicule.

L'acide acétique précipite la caséine de ses dissolutions; le précipité se redissout dans un excès d'acide.

Sous l'influence de la présure, les solutions de caséine sont coagulées à la température de 40°.

509. Sous les noms de *globuline* et de *vitelline*, on a désigné deux matières albuminoïdes qui diffèrent en quelques points des substances précédentes.

La globuline, en combinaison avec la matière colorante du sang (*hématine*), constitue les globules de ce liquide; on la trouve aussi dans le cristallin de l'œil. Elle se rapproche de l'albumine par ses propriétés; toutefois elle s'en distingue en ce que sa solution ne se coagule qu'à une température (93°) voisine du point d'ébullition de l'eau. Ai-

guisée de quelques gouttes d'acide acétique, la solution de la globuline se trouble, et donne ensuite un précipité floconneux par la neutralisation de la liqueur avec l'ammoniaque.

La vitelline est la matière albuminoïde du jaune d'œuf. Elle n'est pas précipitée de ses solutions par l'acétate de plomb et le sulfate de cuivre ; ce caractère sert à la distinguer de l'albumine.

510. **Acide urique et urates.** — L'acide urique ( $C^{10}H^2N^4O^4, 2HO + 4Aq$ ) et les urates sont fort répandus dans le règne animal. On les trouve surtout dans l'urine (à laquelle l'acide urique communique une réaction acide), ainsi que dans certains calculs de la vessie.

A l'état de pureté, l'acide urique est blanc et cristallin ; au microscope, il se présente sous la forme de paillettes, de lames ou de prismes, diversement groupés, comme l'indiquent les figures ci-jointes :

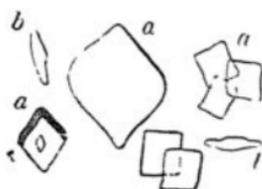


Fig. 129.



Fig. 130.

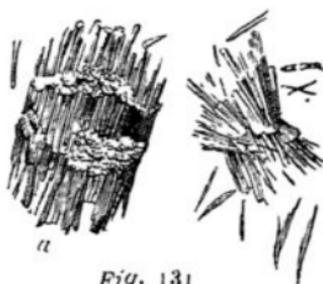


Fig. 131

Les figures 129 et 130 représentent des cristaux déposés spontanément dans l'urine : *a*, tables rhomboïdales ; *b*, cristaux allongés en fuseau ; *c*, cristaux groupés en rosace.

La figure 131 montre les cristaux précipités de l'urine par l'acide chlorhydrique : on voit en *a* des faisceaux de prismes striés, en partie corrodés par l'acide et imprégnés de matière colorante.

L'acide urique est doux au toucher, sans saveur ni odeur. Il est insoluble dans l'alcool et l'éther, et presque insoluble dans l'eau froide dont il exige 1700 fois son poids pour se dissoudre.

L'*hydrate de potasse* le transforme par la fusion en cyanure de potassium, cyanate et carbonate de potasse.

Bouilli avec de l'eau tenant en suspension du *bi-oxyde de plomb*, il dégage de l'acide carbonique, tandis que la liqueur filtrée retient de l'urée et de l'allantoïne. Il se produit en même temps de l'acide oxalique qui reste en combinaison avec l'oxyde de plomb.

Traité par l'*acide nitrique* de concentration moyenne, l'acide urique se décompose et se dissout en donnant une liqueur jaune. Si l'on évapore à siccité la solution nitrique, on obtient un résidu rougeâtre qui prend une magnifique teinte rouge pourpre quand on l'humecte avec une goutte d'ammoniaque.

Cette réaction est caractéristique pour l'acide urique et les urates.

§11. Les urates sont très-communs dans les sédiments, les concrétions et les calculs ; il n'est pas rare d'y trouver des mélanges de plusieurs urates et d'acide urique libre. Ces sels ont tous une faible solubilité.

Voici les urates qui se rencontrent le plus souvent :

*Urate de soude.* — Ce sel, associé à l'acide urique et à l'urate d'ammoniaque, constitue le plus ordinairement les sédiments urinaires. Au microscope, il se présente tantôt sous la forme d'une poudre amorphe, tantôt sous celle de petites aiguilles étoilées.

La figure suivante représente des cristaux d'urate de soude, dans des sédiments d'urine, vus au microscope.

L'urate de soude est peu soluble ; il se dissout dans 124 fois son poids d'eau bouillante et dans 1150 fois son poids d'eau froide.

Au chalumeau il donne la réaction de la soude.

*Urate d'ammoniaque.* — Il se rencontre plus rarement. On le trouve dans les sédiments déposés dans les urines alcalines. Au microscope, il se présente sous la forme d'une poudre entièrement amorphe. Chauffé avec de la potasse, il dégage de l'ammoniaque.

*Urate de chaux.* — Il constitue une poudre blanche, amorphe, très-peu soluble dans l'eau, et laissant par la calcination, un résidu de carbonate de chaux. On ne le trouve que très-rarement.

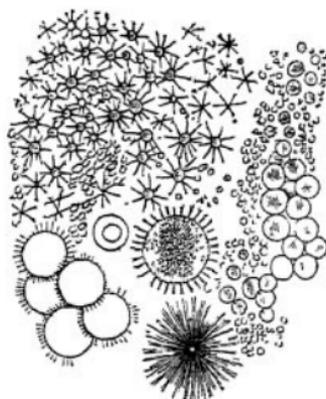


Fig. 132.

**512. Acide hippurique.** — L'acide hippurique ( $C^{18}H^8NO^5, HO$ ) se rencontre normalement dans l'urine des herbivores et des enfants ; celle de l'homme adulte en contient souvent de petites quantités.

Il cristallise en prismes à quatre faces terminés par un sommet dièdre ; au microscope, il se présente sous la forme de prismes groupés en étoiles.

Il est très-soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau et presque insoluble dans l'éther.

Soumis à l'action de la *chaleur*, il se décompose en développant l'odeur caractéristique de l'acide cyanhydrique ; on recueille à la distillation un produit cristallin composé en plus grande partie d'acide benzoïque légèrement coloré en rouge, ainsi qu'une huile (cyanure de phényle) ayant l'odeur des fèves de Tonka.

Chauffé avec un fragment de *potasse caustique*, l'acide hippurique dégage de l'ammoniaque.

Les caractères précédents ne permettent pas de confondre l'acide hippurique avec l'acide benzoïque (328) ; celui-ci s'en distingue aisément par sa grande solubilité dans l'éther.

**513. Acide lactique.** — L'acide lactique ( $C^3H^5O^3$ ,  $2HO$ ) est très-répandu dans l'organisme. On le trouve à l'état libre ou combiné dans les muscles, le sang, l'urine, le suc gastrique, le jaune d'œuf ; on le trouve aussi dans beaucoup de sucres végétaux fermentés.

Il est incristallisable ; entièrement concentré, il constitue un liquide sirupeux, incolore, très-acide, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa densité est égale à 1,22.

Chauffé avec de l'*acide sulfurique* concentré, l'acide lactique dégage de l'oxyde de carbone pur, sans acide carbonique ; le mélange se colore en brun foncé.

L'*acide nitrique* bouillant convertit l'acide lactique en acide oxalique.

Tous les lactates sont solubles dans l'eau ; beaucoup d'entre eux se dissolvent également dans l'alcool ; mais ils sont insolubles dans l'éther.

Parmi les lactates, celui de zinc est surtout caractéristique. Quand on fait bouillir, avec de l'oxyde ou du carbonate de zinc, une liqueur contenant de l'acide lactique libre, provenant de la fermentation du sucre, la liqueur filtrée bouillante dépose, par le refroidissement, des croûtes cristallines ou des cristaux aciculaires. L'acide lactique contenu dans les liquides de l'économie donne, dans les mêmes circonstances, un sel cristallisé en aiguilles très-fines.

514. **Bile.** — C'est un produit complexe, très-altérable, sécrété par le foie. Plusieurs liquides de l'économie peuvent le contenir accidentellement.

La bile est un liquide visqueux, filant, ordinairement coloré, chez l'homme, en jaune plus ou moins foncé ; elle est d'une saveur amère et d'une odeur nauséabonde.

Elle a une réaction tantôt alcaline, tantôt acide ; quelquefois elle est neutre aux papiers. Mêlée à l'eau, elle mousse par l'agitation ; la chaleur la coagule ; les acides y forment un précipité abondant.

Si l'on examine la bile au microscope, on y distingue trois substances, savoir :

Des lambeaux de *matière colorante*, d'un jaune légèrement verdâtre, et sans forme régulière ;

Des globules, en quantité variable, provenant du *mucus* de la vésicule biliaire ; ils peuvent être précipités par l'alcool ;

Des paillettes cristallines de *cholestérine* (fig. 133). Cette substance cristallise en lames brillantes, fusibles à 137°.

Quelquefois elle s'accumule dans la vésicule biliaire ou dans le canal cholédoque, et constitue les calculs qu'on y rencontre.



Fig. 133.

Abstraction faite des substances précédentes, qui ne jouent qu'un rôle secondaire, la bile est essentiellement composée d'un mélange des sels de soude, de l'acide cholique et de l'acide taurocholique. (Le cholate de soude est le plus abondant dans la bile d'homme ; le taurocholate renferme du soufre.)

515. Lorsqu'un liquide contenant de la bile se trouve en présence d'acide sulfurique concentré et d'une petite quantité de sucre, il acquiert presque immédiatement, par l'agitation, une belle couleur violette. Ce caractère, particulier aux deux acides de la bile, sert à découvrir cette sécrétion dans les liquides de l'organisme.

(M. PETTENKOFER.)

Pour donner à cette réaction toute la netteté dont elle est susceptible, il convient d'opérer de la manière suivante : Après avoir débarrassé la bile de mucus au moyen d'alcool, on filtre, et on chauffe l'extrait au bain-marie pour expulser l'alcool. A une petite portion du résidu aqueux, on ajoute quelques gouttes d'une solution faite avec 1 partie de sucre de canne et 4 parties d'eau, puis on y verse en filet continu de l'acide sulfurique concentré, en ayant soin de toujours remuer le mélange avec un agitateur. Il se manifeste d'abord un précipité blanc verdâtre, qui disparaît bientôt, et la liqueur prend alors,

lorsqu'elle a atteint la température de 50 à 60 degrés, qu'elle ne doit d'ailleurs pas dépasser, une magnifique coloration qui passe successivement du rouge-cerise au pourpre et au violet, pour repasser finalement au vert.

(M. BÉCHAMP.)

516. **Urée.** — Cette substance ( $C^2H^4N^2O^2$ ) est le principe essentiel de l'urine de l'homme et des mammifères carnivores; l'urine des herbivores en contient aussi, mais en proportion moins considérable. Elle se rencontre également, mais en très-faible quantité, dans le sang, la liqueur amniotique, l'humeur vitrée et l'humeur aqueuse de l'œil, etc. Dans certaines maladies, notamment dans les affections des reins, la proportion de l'urée s'accroît beaucoup dans le sang.

La quantité d'urée sécrétée par l'homme adulte peut être évaluée en moyenne à 30 ou 35 grammes par jour; mais cette proportion éprouve de grandes variations et dépend surtout de la nature de l'alimentation.

L'urée se produit aussi dans plusieurs réactions chimiques, notamment par la métamorphose du cyanate d'ammoniaque, par l'oxydation de l'acide urique, de la créatine, etc.

L'urée se présente sous la forme d'aiguilles blanches, translucides et soyeuses; ces cristaux sont des prismes à quatre pans, striés et terminés par une ou deux faces obliques. Elle est sans odeur; sa saveur, fraîche et légèrement amère, rappelle celle du salpêtre. Elle est inaltérable à l'air, très-soluble dans l'eau et l'alcool, et presque entièrement insoluble dans l'éther; sa solution n'a pas d'action sur les papiers réactifs. Chauffée sur une

lame de platine, l'urée fond, brunit en dégageant de l'ammoniaque et finit par disparaître complètement.

Sous l'influence des *acides* concentrés et des *alcalis caustiques*, l'urée se transforme en acide carbonique et en ammoniaque. Cette métamorphose s'effectue spontanément par la putréfaction de l'urine.

L'*acide nitreux* décompose l'urée en eau, acide carbonique et azote.

Le *chlore*, en contact avec une solution aqueuse d'urée, se transforme en acide chlorhydrique, en dégageant de l'acide carbonique et de l'azote.

Le *nitrate d'argent* produit à chaud, dans les solutions d'urée, un précipité blanc de cyanate d'argent; il se forme en même temps du nitrate d'ammoniaque, qui reste dans la liqueur.

Le *nitrate de bi-oxyde de mercure*, versé dans une solution d'urée, donne un précipité blanc, volumineux, formé d'une combinaison d'urée et de bi-oxyde de mercure ( $C^2H^4N^2O^2, 4HgO$ ). Le bichlorure de mercure ne produit pas de précipité dans les solutions légèrement acides de l'urée, mais il les précipite quand elles sont alcalines.

517. L'urée donne avec les acides des combinaisons définies, parmi lesquelles le nitrate et l'oxalate servent à la mettre en évidence.

*Nitrate d'urée.* — Ce composé ( $C^2H^4N^2O^2, NO^5, HO$ ), se précipite à l'état de poudre blanche et cristalline, toutes les fois qu'on ajoute de l'acide nitrique à une solution d'urée pas trop étendue. Il s'obtient en prismes ou en feuillets brillants, anhydres.

Les figures 134 et 135 représentent des cristaux de nitrate d'urée, tels qu'ils apparaissent au microscope lors-

qu'on met de l'urée en contact avec de l'acide nitrique.  
Le nitrate d'urée rougit fortement le tournesol ; il est



Fig. 134.



Fig. 135.

peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, il est plus soluble dans l'eau bouillante.

Chauffé sur une lame de platine, il se décompose à 140° en dégageant une grande quantité de gaz formés d'acide carbonique et de protoxyde d'azote ; vers la fin de la réaction, on obtient de l'eau et de l'ammoniaque.

*Oxalate d'urée.* — Ce sel ( $C^2H^4N^2O^2, C^2O^3, HO$ ) se précipite à l'état de poudre blanche et cristalline quand on mélange des solutions d'acide oxalique et d'urée. Il cristallise en prismes transparents, minces et allongés. La figure 136 représente une cristallisation d'oxalate d'urée vue au microscope.



Fig. 1-6.

Ce composé possède une saveur franchement acide ; peu soluble dans l'eau froide, il est assez soluble dans l'eau bouillante. Il exige 60,5 fois son poids d'alcool pour se dissoudre.

Chauffé sur une lame de platine, il se décompose en carbonate d'ammoniaque et en acide cyanurique.

518. **Créatine et créatinine.** — Ces deux substances se trouvent dans la chair musculaire et, en très-faible quantité, dans l'urine. On a également constaté la présence de la créatine dans le sang de bœuf.

La *créatine* ( $C^8H^9N^3O^4 + 2Aq$ ) cristallise en prismes incolores, parfaitement limpides, d'un aspect nacré, sans saveur et sans action sur les papiers réactifs. Elle est fort soluble dans l'eau bouillante qui la dépose par le refroidissement en une masse d'aiguilles ; à la température ordinaire, elle exige pour sa solution 74 parties d'eau et 94 parties d'alcool absolu ; elle est plus soluble dans l'alcool aqueux. L'éther ne la dissout pas. Lorsqu'on la chauffe, elle pétille, perd son eau de cristallisation, fond sans se colorer, puis se décompose en donnant des produits ammoniacaux.

La créatine se dissout sans altération dans les liqueurs *alcalines* et dans les *acides* faibles, mais par l'ébullition prolongée dans l'eau de baryte elle se dédouble en urée et en sarcosine. En présence des acides énergiques elle élimine de l'eau et se convertit en créatinine.

519. La *créatinine* ( $C^8H^7N^3O^2$ ) est un alcaloïde très-puissant qui déplace l'ammoniaque des sels ammoniacaux. Elle est bien plus soluble dans l'eau que la créatine, car à la température ordinaire elle n'exige pour se

dissoudre que 41 parties d'eau. Elle est assez soluble dans l'alcool, surtout à chaud; l'éther ne la dissout qu'en très-faible quantité.

Sa solution possède une forte réaction alcaline et une saveur aussi caustique que celle de l'ammoniaque diluée.

Une solution moyennement concentrée de *nitrate d'argent*, à laquelle on ajoute une solution de créatine, se prend immédiatement en une bouillie d'aiguilles blanches, fort solubles dans l'eau bouillante, et composées de nitrate de créatinine et d'argent.

La créatinine précipite le *bichlorure de mercure* en blanc caillebotté; le précipité se transforme en quelques minutes en aiguilles incolores.

Une solution aqueuse et neutre de *chlorure de zinc* donne immédiatement, avec la créatinine, un précipité grenu qu'on reconnaît au microscope pour des aiguilles groupées concentriquement.

Le *bi-oxyde de mercure* est réduit par l'ébullition avec une solution de créatinine.

520. **Cystine.** — Certains calculs sont entièrement composés de cette substance; elle a aussi été trouvée dans quelques sédiments d'urine.

Les calculs de cystine, d'ailleurs fort rares, ne contiennent que des traces de matières étrangères. En général, ils sont jaunes, peu volumineux et arrondis; leur surface est lisse et présente un aspect luisant et cristallin.

A l'état de pureté, la cystine forme des paillettes hexagonales, incolores, sans odeur, insolubles dans l'eau et l'alcool, très-solubles dans l'ammoniaque, la potasse et la soude caustiques. Elle se dissout également dans les

carbonates des alcalis fixes, mais elle est insoluble dans le carbonate d'ammoniaque. Les acides minéraux et l'acide oxalique la dissolvent. L'acide acétique la précipite de ses solutions alcalines, et le carbonate d'ammoniaque la précipite de ses solutions acides.

Chauffée sur la lame de platine, la cystine s'enflamme sans subir de fusion et brûle avec une flamme bleue verdâtre ; elle développe en même temps une odeur très-caractéristique qui présente quelque analogie avec celle de l'acide cyanhydrique.

Quand on la fait bouillir avec les *alcalis fixes*, il se dégage de l'ammoniaque et un gaz inflammable qui brûle avec une flamme bleue.

Lorsqu'on fait bouillir une solution de cystine dans la potasse avec une solution potassique d'*oxyde de plomb*, il se précipite une quantité notable de sulfure de plomb.

521. **Xanthine.** — Cette substance ( $C^{10}H^4N^4O^4$ ), dite aussi *oxyde xanthique* ou *acide ureux*, se rencontre dans certains calculs de la vessie.

Les calculs de xanthine ont une surface tantôt polie et luisante, tantôt mate et terreuse ; leur cassure présente une couleur brune sans aucune apparence cristalline ou fibreuse ; ils sont formés de couches concentriques faciles à isoler. Le frottement suffit pour leur donner de l'éclat.

La xanthine pure est blanche, amorphe, peu soluble dans l'eau, soluble dans les alcalis caustiques et l'acide sulfurique concentré, insoluble dans le carbonate de potasse.

Elle ne présente pas de réaction bien remarquable.

Elle se distingue de la cystine par le manque complet de forme cristalline; on ne peut pas non plus la confondre avec l'acide urique, car elle ne donne pas de coloration rouge avec l'acide nitrique et l'ammoniaque.

Marche de l'analyse qualitative des sécrétions animales.

522. Lorsqu'il s'agit de découvrir les principes immédiats contenus dans une sécrétion, il faut d'abord prendre note de ses caractères physiques, tels que la couleur, l'odeur, la saveur, la consistance, etc. La détermination de la densité est presque toujours utile, souvent indispensable.

On examine ensuite, à l'aide des papiers réactifs, si la sécrétion proposée est neutre, ou si elle possède une réaction acide ou alcaline.

Lorsqu'elle est trouble, il faut la filtrer soit sur du papier buvard, soit sur un linge, que l'on exprime quand tout le liquide s'est écoulé; l'examen du résidu au microscope fournit toujours quelque indication utile. (La production spontanée d'une coagulation dans une sécrétion, d'abord limpide, est due presque toujours à de la *fibrine*.)

La liqueur limpide est soumise aux essais suivants :

523. PREMIER ESSAI. — On chauffe une portion de la liqueur dans un tube fermé par un bout; dans le cas où elle est neutre ou alcaline aux papiers réactifs, on y ajoute une ou deux gouttes d'acide acétique. Si la liqueur reste limpide, on peut être certain de l'absence de l'albumine; on passe alors au deuxième essai.

Si, au contraire, la liqueur se coagule ou se trouble, il faut, après l'avoir agitée, en faire deux portions et ajouter

à l'une quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué. Si le précipité disparaît, il n'est pas formé d'albumine, mais il est dû probablement à des phosphates terreux. On examine au microscope l'autre portion de la liqueur.

Lorsque l'acide chlorhydrique dilué ne redissout pas le précipité, on en ajoute une quantité plus considérable, et on porte le tout à l'ébullition : si la dissolution de ce précipité s'opère peu à peu et que la liqueur se colore en violet, cette réaction indique la présence de l'*albumine*. On contrôle ce résultat en examinant l'action de l'acide nitrique sur la sécrétion primitive.

Lorsque la sécrétion sur laquelle on opère ou le coagulum qu'elle a donné possèdent une teinte rouge ou rougeâtre, il y peut exister de l'*hématine* (matière colorante du sang), ainsi que de la *globuline*. Dans ce cas, on dessèche le coagulum ; il prend alors une teinte brune ou noire. On le fait ensuite bouillir avec de l'alcool additionné d'un peu d'acide sulfurique ; s'il contient de l'hématine, le liquide se colore en rouge, et l'extrait alcoolique étant évaporé à siccité fournit un résidu donnant, après la calcination, les réactions du fer.

524. DEUXIÈME ESSAI. — Un liquide qui ne contient pas d'albumine ou qui a été séparé par le filtre de l'albumine préalablement coagulée, peut contenir encore de la caséine et de la globuline.

Pour s'en assurer, on en traite une petite quantité par le ferrocyanure de potassium. Si la liqueur reste limpide, elle ne contient pas de matière albuminoïde, et l'on passe au troisième essai. Si elle se trouble, on en traite une portion par une solution de chlorure de calcium et on soumet le mélange à l'ébullition ; elle se trouble alors

dans le cas où elle contient de la *caséine*. Lorsque cet effet se manifeste, on fait digérer le liquide avec de la présure à une température de 40°, de manière à rendre complète la coagulation de la caséine.

Si la sécrétion contient, en outre, de la *globuline*, elle se trouble par l'addition de quelques gouttes d'acide acétique, et donne ensuite un précipité floconneux par la neutralisation avec l'ammoniaque.

525. TROISIÈME ESSAI. — Lorsqu'il résulte des essais précédents que la sécrétion renferme une matière albuminoïde, on commence par la coaguler, on filtre la liqueur, on la réduit par l'évaporation à la moitié de son volume, et on la porte à l'ébullition.

Si, par le refroidissement, il ne se forme pas de précipité, on en conclut l'absence probable des *urates*; ces sels, étant d'ailleurs très-peu solubles, se trouvent ordinairement dans le sédiment qui se dépose spontanément dans la sécrétion; on passe alors au quatrième essai.

Si, par le refroidissement, un dépôt quelconque s'est formé, on l'observe d'abord au microscope; s'il est amorphe, on en traite une portion par l'acide acétique, et on l'observe de nouveau au microscope; des tables rhomboïdales accusent alors la présence de l'*acide urique* (§10). Pour confirmer ce résultat, on dissout le reste du dépôt dans de l'acide nitrique de concentration ordinaire, et l'on évapore à siccité; on doit obtenir alors un résidu rougeâtre, prenant une magnifique teinte pourpre par l'humectation avec une goutte d'ammoniaque.

Si le dépôt est cristallin et ne change pas d'aspect par l'acide acétique, il est formé de *sulfate de chaux* ou de

*phosphate de magnésie*. On établit l'identité de ces sels par l'étude de leurs réactions.

526. QUATRIÈME ESSAI. — La liqueur, débarrassée du dépôt par le filtre, est maintenant évaporée à siccité au bain-marie, et le résidu est épuisé par l'alcool d'une densité de 0,83. On examine séparément l'extrait alcoolique et le résidu insoluble dans l'alcool.

*Extrait alcoolique*. — On le soumet aux essais suivants :

a. A une petite portion de cet extrait on ajoute, goutte à goutte, de l'acide nitrique fumant, contenant des vapeurs nitreuses : si par là il se forme, au fond du liquide, une zone d'abord verte, puis bleue, violette, rouge, et enfin d'un jaune sale, on peut en conclure la présence de la *matière colorante de la bile*.

b. Une autre portion est mélangée avec du sucre et de l'acide sulfurique; une belle coloration rouge pourpre accusera la présence des *acides de la bile* (315).

c. Dans une troisième portion, on cherche le *glucose*. Cette substance communique ordinairement à la liqueur une saveur sucrée. On évapore l'extrait alcoolique presque à siccité, on reprend le résidu par l'eau et on l'essaie avec la potasse et le sulfate de cuivre (478); si l'extrait contient du glucose, il se formera un précipité rouge de protoxyde de cuivre. Il faut alors contrôler ce résultat par la fermentation.

d. On réduit, par l'évaporation, à un très-petit volume, la plus grande partie de l'extrait alcoolique, on le mélange avec de l'acide nitrique pur, entièrement exempt surtout d'acide nitreux, et on place le vase dans un mélange réfrigérant. Si un dépôt cristallin se forme, on

l'examine au microscope pour voir s'il présente l'aspect du nitrate d'urée (§17) ou de l'acide hippurique (§12). On confirme les indications du microscope par des réactions chimiques.

e. Une portion de l'extrait alcoolique concentré est mélangée avec une solution sirupeuse de chlorure de zinc. S'il ne se forme pas de précipité, même après longtemps, la sécrétion ne contient pas de *créatine* (§19). S'il se produit un précipité, on soumet celui-ci à quelques essais spéciaux, pour bien s'assurer de l'identité de la créatine ou de la créatinine.

f. Enfin si l'extrait présente une réaction fort-acide, il s'agit encore d'y chercher l'acide lactique (§13). A cet effet, on concentre l'extrait et on le chauffe avec de l'oxyde ou du carbonate de zinc : on place une goutte de la liqueur filtrée bouillante entre deux lames de verre, et on l'examine au microscope pour voir s'il s'y forme les cristaux caractéristiques du lactate de zinc.

*Résidu insoluble.* — Outre du *mucus* et des *matières extractives* indéterminées, ce résidu peut contenir de l'acide urique, un peu de caséine, etc. On peut l'épuiser par l'eau pour chercher les *sels solubles*, puis par l'acide chlorhydrique, qui dissout les *sels insolubles*. On examine séparément les deux solutions.

§27. CINQUIÈME ESSAI. — Après avoir déterminé les matières précédentes, on évapore à sec, au bain-marie, une portion du liquide primitif, et l'on reprend le résidu par l'éther. Celui-ci dissout les *matières grasses* qu'on peut ensuite mettre en évidence par l'évaporation de la solution éthérée.

Quant à la partie insoluble dans l'éther, on l'incinère

dans un creuset de platine, et l'on détermine la composition du résidu par les procédés de l'analyse minérale.

(M. GORUP-BESANEZ.)

Analyse qualitative de l'urine.

528. La marche précédente peut, à quelques modifications près, s'appliquer à l'analyse de la plupart des sécrétions animales.

Parmi ces sécrétions, l'*urine* présente un intérêt particulier pour le médecin et le physiologiste, en raison des changements qu'elle subit dans sa composition par l'effet de certaines maladies, et qui peuvent être utilisés comme moyens de diagnostic.

L'analyse de l'urine peut être qualitative ou quantitative : nous ne nous occuperons ici que des déterminations qualitatives.

Les corps que l'urine normale tient en dissolution dans l'eau sont :

MATIÈRES ORGANIQUES.	MATIÈRES MINÉRALES.
Urée,	Sels de { potasse, soude, chaux, magnésie, fer,
Acide urique,	
Acide hippurique,	
Créatine,	Silice, Phosphates, Sulfates, Chlorures.
Créatinine,	
Matières colorantes et extractives,	
Mucus de la vessie (en suspension).	

On trouve, en outre, dans l'urine normale, de très-petites quantités d'ammoniaque et de gaz carbonique.

Récemment émise, elle présente toujours une réaction acide, due très-probablement à la présence de l'acide

hippurique ou de l'acide urique. Elle se comporte avec les réactifs de la manière suivante :

L'*ébullition* ne la coagule pas.

Les *alcalis caustiques* y déterminent un trouble ou un précipité de phosphate terreux.

Le *chlorure de baryum* donne un précipité de sulfate et de phosphate de baryte.

Le *nitrate d'argent* précipite du chlorure, du phosphate, et même du sulfate d'argent.

L'*acétate de plomb* précipite du sulfate, du phosphate et du chlorure de plomb.

L'*oxalate d'ammoniaque* donne un précipité d'oxalate de chaux.

L'*alcool* détermine un trouble qui disparaît par l'addition d'une quantité d'eau suffisante.

Les substances suivantes ne se rencontrent que dans l'urine de certains malades :

Carbonate d'ammoniaque.

Acide lactique.

Albumine (dans beaucoup de maladies).

Fibrine (ne se trouve que dans les sédiments).

Corps gras (très-rarement).

Matière colorante de la bile (dans les affections du foie).

Acides de la bile (rarement).

Glucose (diabète mellitique).

Hydrogène sulfuré (très-rarement).

Oxalate de chaux et cystine (font partie surtout des sédiments).

Avant de procéder à la détermination des substances contenues dans l'urine, il faut en observer la couleur,

la transparence, l'odeur, l'action sur les papiers colorés. Lorsque l'urine offre une réaction alcaline, il faut noter si elle est récente ou si elle a déjà subi un commencement de putréfaction.

Il est également utile de prendre la densité de l'urine; dans les circonstances normales, cette densité varie de 1,005 à 1,030 pour l'homme.

Après avoir pris ces renseignements préliminaires, on éplit d'urine plusieurs éprouvettes, qu'on abandonne ensuite pendant quelque temps pour que les sédiments puissent se déposer. On filtre, s'il y a lieu, et l'on examine séparément la partie liquide et les sédiments.

529. *Partie liquide.* — On porte en ébullition une certaine quantité de l'urine, afin d'en coaguler l'albumine, dans le cas où elle en contiendrait; puis on opère sur le liquide filtré en suivant la marche exposée précédemment pour l'analyse des sécrétions (522 et suivants). On cherche d'abord les principes qui se trouvent normalement dans l'urine, tels que l'acide urique et les urates, l'acide hippurique et l'urée, puis ceux qu'elle ne contient qu'accidentellement, comme le carbonate d'ammoniaque, l'acide lactique, la matière colorante de la bile et le glucose.

Il faut se rappeler que le carbonate d'ammoniaque ne peut se trouver que dans une urine dont la réaction est alcaline. Lorsqu'elle contient ce composé, elle fait une vive effervescence par l'addition d'un acide, et quand on la fait bouillir avec un excès de potasse, elle dégage de l'ammoniaque qui ramène au bleu le papier de tournesol rouge humecté.

L'*albumine* (508, 523), se rencontre très-fréquemment

dans l'urine de certains malades, notamment dans les cas d'hydropisie, de néphrite albumineuse, de croup, de bronchite capillaire, d'emphysème pulmonaire, de phthisie pulmonaire, etc.; on la trouve aussi dans l'urine des femmes enceintes dont la gestation est assez pénible pour gêner la respiration.

L'*acide lactique* (513, 526) s'observe surtout dans l'urine des malades affectés de rachitisme, de ramollissement des os, de diabète. Il y est ordinairement en quantité très-forte, de manière à communiquer à l'urine une réaction acide très-prononcée.

La *matière colorante de la bile* (526) est fréquente dans les cas d'ictère. L'urine contenant cette matière est en général fort colorée; sa teinte varie du jaune-safran au jaune foncé et au jaune brun; si elle contient des sédiments, ceux-ci sont colorés en jaune ou en brun. Lorsqu'on agite une semblable urine, il se forme à sa surface une écume jaune.

Les *acides de la bile* sont à chercher dans l'urine provenant de sujets atteints de maladies du foie.

Le *glucose* se trouve dans les urines des diabétiques. La densité de ces urines, généralement très-forte, varie de 1,030 à 1,052; leur couleur est ordinairement pâle; leur réaction est neutre ou alcaline, mais elle devient avec le temps fort acide par suite de la transformation du glucose en acide lactique.

L'*hydrogène sulfuré* est accusé dans l'urine par l'odeur d'œufs pourris qu'elle développe; pour plus de certitude, on la fait bouillir, et l'on examine si les vapeurs noircissent un papier imprégné d'acétate de plomb.

Les *corps gras* communiquent à l'urine un trouble lai-

teux (urine chyleuse); on les reconnaît aisément à l'aide du microscope.

530. *Sédiments*. — L'analyse microscopique est surtout avantageuse pour l'étude des sédiments; sous ce rapport, une bonne observation en apprend souvent plus que bien des essais chimiques. Ceux-ci servent surtout à contrôler les observations microscopiques.

Les corps contenus dans les sédiments de l'urine sont :

L'acide urique ;

Les urates (de chaux, de magnésie, de potasse, de soude et d'ammoniaque) ;

L'oxalate de chaux ;

Le phosphate de chaux et le phosphate ammoniacomagnésien ;

La cystine.

Diverses matières organisées, telles que mucus, sang, pus, spermatozoïdes, etc.

Les *matières organisées* se reconnaissent surtout au microscope.

L'*acide urique* libre ne se trouve que dans les sédiments provenant d'urines foncées, et présentant une réaction franchement acide. Ces sédiments sont aussi colorés; leur teinte peut être claire, mais elle est ordinairement jaune, jaune orangé ou brune : leur aspect est grenu et souvent même visiblement cristallin (à l'œil nu). L'acide urique se détermine très-bien à l'aide du microscope (§10), ainsi qu'au moyen de sa réaction avec l'acide nitrique et l'ammoniaque. Il se distingue des urates par son insolubilité dans l'eau et par le résidu fixe que ceux-ci laissent par l'incinération; on ne saurait le confondre avec l'urate

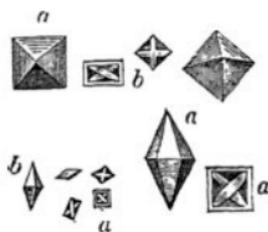
d'ammoniaque, qui dégage de l'ammoniaque au contact de la potasse caustique.

Les *urates* font également partie des sédiments provenant d'urines acides. La couleur de ces sédiments, ainsi que celle de l'urine, varie beaucoup. Les urates contenus dans les sédiments présentent fréquemment, à l'œil nu, l'apparence du mucus, du pus et du sang, et ne peuvent être distingués de ces matières que par l'observation microscopique et par les essais chimiques. L'urate de soude se rencontre le plus fréquemment ; sa forme cristalline, vue au microscope, a été donnée plus haut (511).

L'*oxalate de chaux* peut faire partie des sédiments provenant d'urines dont la réaction est acide, neutre ou alcaline, et il n'est pas rare de le trouver associé aux urates. Les urines contenant de l'oxalate de chaux présentent une coloration tantôt plus claire, tantôt plus foncée que celle de l'urine normale ; le plus souvent elles sont d'un jaune d'ambre. L'oxalate de chaux, obtenu par double décomposition, est une poudre tout à fait amorphe ; celui qui se trouve dans les sédiments se distingue, au contraire, par sa forme cristalline entièrement caractéristique au microscope (*fig. 137*). Il

apparaît en effet sous la forme de petits octaèdres à base carrée, à arêtes vives, entièrement limpides, etc., réfractant fortement la lumière :

*a* Octaèdres à base carrée, disposés de manière à ressembler à des enveloppes de lettres ; *c*'est la forme la plus ordinaire de l'oxalate de chaux ;



*Fig. 137.*

b Octaèdres plus aigus de 46°.

Lorsque les urines qui contiennent de l'oxalate de chaux ont une réaction très-acide, il convient, pour donner aux cristaux plus de netteté, de neutraliser *presque* l'urine et de l'abandonner ensuite au repos. On détermine aisément l'identité de l'oxalate de chaux, à l'aide des réactions chimiques de ce sel ; quand on le chauffe sur une lame de platine, il se transforme en carbonate de chaux, sans se carbonner.

Les *phosphates terreux* et le *phosphate ammoniaco-magnésien* sont précipités de l'urine toutes les fois qu'elle acquiert une réaction alcaline, par l'effet de sa décomposition. Au microscope, le phosphate de chaux amorphe ne peut pas être distingué de l'urate d'ammoniacque, mais les réactions chimiques de ces deux sels ne permettent pas de les confondre.

531. Les sédiments ne sont pas toujours formés d'une substance unique ; il arrive fréquemment qu'ils se composent d'un mélange de plusieurs matières. C'est surtout pour l'étude de ces sédiments complexes que le microscope est d'un grand secours ; quelquefois une simple observation permet de reconnaître chacune des substances qui s'y trouvent, et donne des résultats plus prompts que les essais chimiques.

Voici quelques exemples de sédiments complexes qui se rencontrent assez fréquemment.

La figure 138 représente un sédiment composé d'*acide urique*, d'*urate de soude* et d'*oxalate de chaux*, provenant de l'urine d'un convalescent de la fièvre typhoïde. L'acide urique forme, dans ce mélange, les faisceaux de prismes accolés et souvent entre-croisés ; l'oxalate de

chaux constitue les octaèdres, ayant l'aspect de petites croix ; l'urate de soude compose les petits grains, quel-

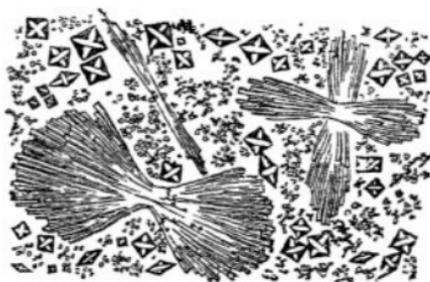


Fig. 138.

quefois anguleux, disposés en foule autour des cristaux précédents.

La figure 139 représente un sédiment composé de *phosphate ammoniaco-magnésien* et de *mucus* de la vessie, pro-



Fig. 139.

venant de l'urine, trouble et alcaline, récemment émise par un malade affecté d'un catarrhe de la vessie. Les cristaux, de formes diverses, sont du phosphate ; les grains amorphes, quelquefois réunis par groupes, constituent du mucus.

La figure 140 représente un sédiment composé de *phosphate ammoniaco-magnésien* et d'*urate d'ammoniaque* pro-

venant de l'urine putréfiée d'un individu affecté d'une maladie de l'épine dorsale. Le phosphate ammoniaco-



Fig. 140.

magnésien constitue les gros cristaux ; l'urate d'ammoniaque se dépose d'abord sous la forme de molécules ténues, qui peu à peu grossissent et se recouvrent de petites pointes aiguës.

(M. GORUP-BESANEZ, M. NEUBAUER.)

#### Analyse des calculs et des concrétions animales.

532. Le nombre des substances qui composent les calculs et les concrétions animales n'est pas considérable ; les plus fréquentes sont :

L'acide urique et les urates ,	L'oxalate de chaux ,
La xanthine ,	Le carbonate de chaux ,
La cystine ,	Le carbonate de magnésie ,
L'hippurate d'ammoniaque ,	La cholestérine (avec d'autres
Le phosphate de chaux ,	corps gras) ,
Le phosphate ammoniaco-magnésien ,	La matière colorante de la bile ,
	La fibrine .

Les substances précédentes sont quelquefois accompagnées des corps suivants :

Les acides de la bile ,	Les matières extractives ,
L'albumine ,	Les sels solubles .
Le mucus ,	

La manière dont les calculs se comportent lorsqu'on les calcine sur une lame de platine, à l'aide du chalumeau, permet de les diviser en plusieurs groupes :

Calculs ne laissant pas de résidu fixe.

*Calculs entièrement combustibles.* Ils peuvent être formés d'acide urique, d'urate d'ammoniaque, d'hippurate d'ammoniaque, de xanthine, de cystine, de cholestérine, de matière colorante de la bile, de fibrine ou d'albumine.

Calculs laissant un résidu fixe.

A. *Calculs partiellement combustibles.* Ils peuvent contenir de l'urate de soude, de l'urate de chaux, et toutes les matières organiques citées en combinaison avec des substances minérales.

B. *Calculs entièrement fixes.* Ils ne peuvent contenir aucune matière organique.

533. **Calculs ne laissant pas de résidu fixe.** — On traite une petite portion de la matière par l'acide nitrique concentré, on évapore à siccité, et l'on humecte le résidu avec une goutte d'ammoniaque.

Il se colore en rouge pourpre.

On verse sur le calcul une dissolution de potasse ; il ne se dégage pas d'ammoniaque .....	} ACIDE URIQUE.
Au contact de la solution de potasse, la matière dégage de l'ammoniaque .....	
	} URATE
	} D'AMMONIAQUE.

Il ne se colore pas en rouge pourpre :

La solution nitrique devient <i>jaune</i> pendant l'évaporation ; le résidu est insoluble dans le carbonate de potasse ... ..	} XANTHINE.

La solution nitrique se colore en *brun foncé* par l'évaporation; le résidu se dissout dans l'ammoniaque caustique, et se dépose de cette solution sous la forme de tables hexagonales microscopiques.....

CYSTINE.

On chauffe le calcul sur la lame de platine : s'il s'enflamme et brûle avec une flamme blanche très-éclatante, il peut renfermer de la cholestérine ou de la fibrine.

Le calcul possède une texture cristalline évidente, se dissout dans l'alcool bouillant et se dépose par le refroidissement sous forme de paillettes nacrées; il est insoluble dans la potasse caustique.....

CHOLESTÉRINE.

Le calcul, pendant la combustion, développe l'odeur de corne brûlée et se boursoufle; il se dissout dans la potasse caustique, d'où l'acide acétique le précipite; le précipité se dissout dans un excès d'acide acétique et donne une solution qui précipite par le ferrocyanure de potassium .....

FIBRINE.

Le calcul possède une couleur brune; il est friable, ocreux, et brûle en dégageant l'odeur des matières animales calcinées.

Il est peu soluble dans l'alcool et l'eau, il se dissout dans la potasse qu'il colore en brun foncé; l'acide nitrique produit, dans cette solution, le changement de coloration caractéristique pour la matière colorante de la bile.....

MATIÈRE  
COLORANTE DE LA  
BILE.

Il est soluble dans l'alcool; la solution possède une saveur amère; avec l'acide sulfurique et le sucre elle prend une belle coloration rouge violacée.....

ACIDES  
DE LA BILE.

**§34. Calculs laissant un résidu fixe.** — Deux cas peuvent se présenter :

A. La matière ne présente pas, avec l'acide nitrique et l'ammoniaque, la réaction de l'acide urique.

Le résidu de la calcination fond aisément au chalumeau.

Ni avant ni après la calcination, le calcul ne fait effervescence avec les acides; il se dissout dans l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque le précipite de cette dissolution; l'oxalate d'ammoniaque le précipite aussi; au chalumeau, avec la solution de cobalt, il fournit un émail brun noir. ....	PHOSPHATE DE CHAUX NEUTRE.
Pendant la calcination, le calcul dégage une odeur ammoniacale; il se dissout sans effervescence dans l'acide acétique; l'ammoniaque forme, dans cette solution, un précipité cristallin. Au chalumeau, avec la solution de cobalt, le calcul fournit un verre rouge foncé.....	PHOSPHATE AMMONIACO-MA- GNÉSIFEN.

Le résidu de la calcination ne fond pas au chalumeau.

Le résidu est blanc et ne bleuit pas le tournesol rouge: il présente les réactions du phosphate de chaux.....	PHOSPHATE DE CHAUX.
La matière primitive n'est pas attaquée par l'acide acétique; les acides minéraux la dissolvent sans effervescence, et l'ammoniaque la précipite de cette solution; après la calcination, le résidu possède une réaction alcaline et les acides le dissolvent alors avec effervescence.....	OXALATE DE CHAUX.
Au chalumeau la matière répand une vive lumière; avant la calcination, les acides la dissolvent avec effervescence; la solution préalablement neutralisée par l'ammoniaque donne un précipité blanc avec l'oxalate d'ammoniaque.....	CARBONATE DE CHAUX.

*B.* La matière donne avec l'acide nitrique et l'ammoniaque, la réaction particulière à l'acide urique.

La matière fond au chalumeau :

Elle communique à la flamme une coloration jaune intense.....	URATE DE SOUDE.
Elle ne colore pas la flamme en jaune; dissoute dans l'acide chlorhydrique, elle donne une liqueur qui précipite le bichlorure de platine en jaune.....	URATE DE POTASSE.

La matière est infusible au chalumeau :

Le résidu provenant de la calcination se comporte comme le carbonate de chaux.....	} URATE DE CHAUX.
Le résidu de la calcination se dissout avec une légère effervescence dans l'acide sulfurique dilué; la so- lution, neutralisée par l'ammoniaque, donne, avec le phosphate de soude, un précipité blanc.....	
	} URATE DE MAGNÉSIE.

Lorsqu'on a déterminé la nature d'un calcul, il faut toujours contrôler le résultat par des réactions spéciales.

(M. GORUP-BESANEZ.)

#### Essais des taches de sang.

§33. Les experts appelés à se prononcer sur la nature des taches qui existent sur des instruments tranchants, sur des vêtements, etc., ne peuvent reconnaître si elles sont dues à du sang ou à d'autres matières colorantes, qu'en faisant certaines expériences que nous allons indiquer.

Si les taches de sang étaient toujours formées sur des tissus blancs et fins, ou du moins sur des surfaces suffisamment unies; si de plus ces taches n'avaient été soumises à aucun lavage, la mission des experts serait sans difficulté sérieuse, car les propriétés chimiques de certains éléments constituants du sang, aussi bien que les propriétés organoleptiques de ses éléments histologiques, seraient faciles à constater. Mais, lorsque le tissu est grossier, sale, rugueux, coloré, et que de plus les taches ont été l'objet d'un lavage profond, tendant à faire disparaître toute trace accusatrice, ce travail est très-délicat: il exige alors une attention soutenue et l'application des procédés d'investigation les plus minutieux.

Le sang peut être caractérisé par les corpuscules or-

ganisés qui en font partie, ou par les propriétés chimiques et la composition de certains de ses éléments constituants.

536. **Caractères physiques du sang.** — Ce liquide organique n'est pas homogène ; il est formé, pendant la vie, de deux parties essentielles : 1° d'une liqueur nommée *plasma* ; 2° de globules organisés.

1° Le plasma est formé d'une liqueur appelée *sérum* (caractérisée par la présence constante de l'albumine), dans laquelle se trouve en dissolution, pendant la vie, de la *fibrine*.

2° Les globules organisés sont de deux sortes : les uns sont blancs, les autres rouges. Ces globules, pendant la vie, nagent dans le plasma, dissolution que la fibrine forme avec le sérum. Lorsque le sang est soustrait à l'influence de la vie, il ne tarde pas à former un caillot qui contient la fibrine emprisonnant les globules : le sérum se sépare ; dans les taches de sang, on retrouve le sérum desséché, la fibrine et les globules ; ces derniers, par la constance et la permanence de leur forme et de leur grandeur, caractérisent le sang de certaines classes d'animaux.

Le sang liquide ou le sang desséché des taches sera donc physiquement défini, si l'on constate la présence de la fibrine, des globules blancs, et surtout des globules rouges.

537. **Caractères physiques de la fibrine dans les taches de sang.** — La fibrine se sépare et devient insoluble dès que le sang est sorti de la veine, à plus forte raison lorsqu'il a été desséché ; de telle sorte que si l'on reprend

par l'eau une goutte de sang desséché, les matériaux du sérum et les principes immédiats des globules se dissolvent seuls : la fibrine reste dans certains cas sous la forme de filaments gonflés, entre-croisés, transparents, finement granuleux, d'un blanc plus ou moins pur, visibles au microscope. L'acide acétique la gonfle et la transforme en une matière homogène, gélatiniforme et transparente : pendant cette action, elle devient plus pâle et se gonfle davantage.

**538. Caractères physiques des globules.** — Les globules rouges du sang sont constitués, chez l'homme, par de petits disques circulaires, un peu renflés sur leur circonférence, ce qui leur donne l'apparence de disques aplatis et légèrement biconcaves, dans lesquels on aperçoit souvent un ou plusieurs granules amorphes. Leur diamètre varie de  $0^{\text{mm}},006$  à  $0^{\text{mm}},009$  ; il est en moyenne de  $\frac{1}{125}$  de millimètre. Chez la plupart des mammifères, ce diamètre est un peu moindre que chez l'homme. Sous le microscope, et avec un grossissement de 350 à 500 diamètres, ces disques paraissent d'un jaune très-légèrement rougeâtre.

**539. Caractères chimiques du sang.** — Le sang n'étant point un produit homogène, ne peut donc pas être caractérisé comme un composé chimique défini ; mais chacun des principes immédiats qu'il renferme, albumine, fibrine, matière colorante des globules rouges, étant chimiquement défini, possédant quelque propriété déterminée, donnant lieu à des réactions tranchées, lorsqu'on le soumet à l'action des réactifs, peut servir à reconnai-

tre le sang. Cependant, bien que pendant longtemps on ne se soit servi que des réactions chimiques pour caractériser le sang, hâtons-nous de dire, ce qui sera démontré par ce qui va suivre, que ces réactions ne doivent plus être considérées que comme d'utiles auxiliaires, et qu'il faut surtout découvrir les éléments constitutifs essentiels du sang, savoir les globules rouges.

§40. *Caractères de l'albumine.* — Elle est soluble dans l'eau, même lorsqu'elle a été desséchée, pourvu que la température n'ait pas dépassé 50 ou 60 degrés, ce qui est généralement le cas des taches de sang. Sa dissolution est coagulée par la chaleur, à la température d'environ 70 degrés (308); le coagulum ne se redissout pas par le refroidissement de la liqueur, ni dans l'eau froide, ni dans l'eau bouillante. Le chlore, ajouté à une dissolution d'albumine, y occasionne un précipité blanc floconneux, même lorsque la chaleur, vu l'extrême dilution de la liqueur, n'a pu faire apparaître le coagulum caractéristique. Elle est soluble dans la potasse caustique en dissolution même étendue; cette solution alcaline donne par le chlore le précipité blanc dont nous venons de parler. Chauffée avec la potasse caustique, elle dégage beaucoup d'ammoniaque.

§41. *Caractères de la fibrine.* — La fibrine est insoluble dans l'eau froide ou chaude. L'acide acétique concentré la dissout après l'avoir gonflée et transformée en une sorte de gelée. Sous l'influence de la chaleur et de la potasse caustique, elle dégage de l'ammoniaque en abondance.

§42. *Caractères des principes constituants des globules rouges.* — Les globules rouges sont formés de deux principes immédiats essentiels, qui sont solubles dans l'eau

et participent, à l'état de dissolution, des propriétés essentielles de l'albumine. La matière la plus caractéristique de ces globules est une matière colorante rouge appelée *hématine* ou *hématosine*, qui contient du fer au nombre de ses éléments (309). C'est cette hématine qui colore en rouge la solution aqueuse des taches de sang. Cette substance est unie, molécule à molécule, avec une substance albuminoïde demi-solide que Berzelius appelait globuline ; sa solution aqueuse est coagulable par la chaleur, comme celle de l'albumine, mais à une température un peu supérieure. La solution aqueuse des globules rouges se coagule par la chaleur, de même que l'albumine, sous la forme d'une masse gris-rouge sale qui renferme l'albumine, la globuline et la matière colorante. Le coagulum se dissout dans la potasse caustique : cette dissolution est dichroïque, verte par réflexion, rouge par réfraction. Le chlore ajouté à la solution aqueuse ou potassique d'hématine, donne lieu à un précipité blanc de chlorhématine ou d'albumine, et de globuline chlorées. Si l'on évapore, en présence d'un peu d'acide chlorhydrique, la dissolution potassique à laquelle on a ajouté du chlore, on obtient une liqueur qui, traitée par le sulfocyanure de potassium, se colore en rouge plus ou moins intense, suivant la quantité plus ou moins grande d'hématine ou de globules rouges que l'on a employés. Cette réaction prouve que les globules rouges contiennent du fer, et réciproquement que, quand on a trouvé du fer dans une matière colorante albuminoïde, on peut conclure à la présence de l'hématine et, par suite, à celle des globules sanguins. Enfin, l'hématine chauffée avec de la potasse caustique dégage de l'ammoniaque.

543. **Examen des taches.** — Trois cas peuvent se présenter : ou bien la tache forme une croûte, ou bien le sang a été imbibé dans le tissu, ou enfin, la tache a été soumise à un lavage.

Les taches de sang qui forment une croûte sont facilement reconnaissables, quelle que soit la couleur propre du tissu, à l'état particulier et à la couleur qu'elles affectent lorsqu'elles réfléchissent la lumière du jour ou celle d'une lampe : dans le premier cas leur teinte est d'un rouge-brun mat, et d'un noir brillant dans le second. Examinées à la loupe, elles ont l'apparence d'une petite plaque saillante au-dessus du tissu de l'étoffe ; du moins c'est ainsi que les choses se passent lorsque la tache est formée sur une surface polie ou sur un linge suffisamment fin et à mailles serrées ; mais sur le drap, sur le velours ou sur une toile d'un tissu grossier et d'une propreté douteuse, les apparences sus-indiquées peuvent totalement disparaître.

Si le sang est imbibé dans l'étoffe, que la couche soit sans épaisseur appréciable, ou bien, à plus forte raison, si le sang a été partiellement enlevé par des lavages, la tache ne sera plus que difficilement reconnaissable à la simple vue et en général difficile à caractériser. Cependant, si l'étoffe n'est pas teinte, même lorsque les lavages ont fait pénétrer profondément la matière du sang, on pourra, en effilant l'étoffe avec précaution, distinguer avec la loupe ou le microscope des traces de matière d'un brun rouge sur les fibres.

Les taches de sang se distinguent des taches de rouille par les caractères suivants :

a. Les taches de rouille sont claires et mates, les taches de sang sont plus foncées et brillantes.

*b.* Si l'on chauffe à 25 ou 30 degrés l'objet suspect à l'endroit où se trouvent les taches, celles qui proviennent du sang s'écaillent et se laissent enlever facilement, tandis que les taches de rouille persistent. Ce caractère est important lorsque les taches se trouvent sur du fer.

*c.* Si l'on humecte les taches avec de l'acide chorhydrique, elles se dissolvent dans le cas de la rouille ; les taches qui proviennent du sang restent inaltérées. Dans le premier cas, les réactifs indiquent la présence du fer dans la solution (voy. plus bas, 544, *e*).

Les taches de sang peuvent également être confondues avec celles que produisent certains acides organiques et matières colorantes végétales.

Le suc des fruits acides forme sur le fer des taches dont la teinte varie du rouge-brun foncé au noir, et qui sont hygroscopiques ; elles se dissolvent complètement dans l'eau, sans qu'on puisse à l'aide de la loupe reconnaître de résidu blanc et fibreux (1).

**544. Essais chimiques.** — Pour caractériser les taches par des réactions chimiques, voici comment on procède : On coupe une lanière de l'étoffe tachée, et on la plonge dans l'eau distillée contenue dans un tube fermé par un bout, sans lui faire toucher le fond. Quelquefois, lorsque la tache est suffisamment grande et épaisse, pas trop ancienne, on voit la matière colorante et l'albumine se dis-

(1) Cette solution, étant mélangée avec une petite quantité d'acide acétique et de ferrocyanure de potassium, donne un précipité bleu foncé ; tandis que, dans les mêmes circonstances, une solution provenant de taches de sang donne un précipité d'un blanc gris tirant légèrement sur le rouge.

soudre, parcourir le liquide et gagner le fond du tube sous forme de stries rouges. Quand tous les matériaux solubles du sang sont ainsi dissous, on examine séparément l'étoffe et la liqueur que l'on a obtenue.

Lorsque la tache, à l'état de croûte ou non lavée, est formée sur une surface polie ou sur un linge fin et blanc, il est souvent possible d'isoler ainsi la fibrine et de constater les caractères que nous avons indiqués plus haut. Dans tous les cas, la liqueur obtenue est examinée en la soumettant aux expériences qui caractérisent l'albumine et les globules rouges. A l'aide d'un petit tube, on dispose sur des verres de montre plusieurs gouttes de la liqueur, et l'on examine comment elles se comportent avec les réactifs.

*a.* A une première goutte, on ajoute environ la moitié de son volume d'acide nitrique : si la tache provient du sang, il se forme alors au contact des deux liquides, une masse grise, épaisse, due à la coagulation de l'albumine.

*b.* On traite de même une autre goutte par un peu d'ammoniaque caustique. Dans le cas du sang, la liqueur ne change pas de couleur ; au contraire, toutes les matières colorantes qui pourraient être confondues avec le sang (à l'exception toutefois du rocou) prennent au contact de l'ammoniaque une couleur violette ou brune. (Ainsi se comportent les taches produites par la matière colorante du cachou, de la gomme-kino, du sang-dragon, du ratanhia, du bois de Brésil, de la cochenille, de l'encre rouge et de diverses baies rouges.)

*c.* On chauffe avec ménagement une troisième goutte sur une lame de verre ; lorsqu'elle contient les matières solubles du sang, elle se trouble déjà à une température

inférieure au point d'ébullition de l'eau, et se transforme en une bouillie d'un gris pâle : au contact d'une goutte d'alcali caustique, cette bouillie se dissout immédiatement en donnant un liquide coloré en rouge brun.

*d.* On mélange une quatrième goutte avec environ son volume d'une solution aqueuse d'acide hypochloreux (1) : si le liquide contient la matière colorante du sang, il devient immédiatement rouge-brun foncé, tandis que les autres matières colorantes et les sucs de fruits deviennent plus clairs ou même se décolorent complètement.

*e.* Enfin, on évapore une cinquième goutte à siccité sur la lame de platine, et l'on incinère le résidu. Quand la solution provient réellement d'une tache de sang, on obtient ainsi une cendre couleur de rouille et contenant beaucoup de fer ; cette cendre ne fait presque pas effervescence avec les acides ; l'acide acétique ne la dissout pas complètement ; humectée d'eau, elle présente une forte réaction alcaline. Les matières colorantes qui pourraient être confondues avec le sang ne laissent pas de cendre ou en laissent une qui est blanche, et que l'acide acétique dissout entièrement avec une vive effervescence.

Lorsque, après ces divers essais, on a encore à sa disposition une petite quantité du liquide provenant de la

(1) Pour se procurer ce réactif, il suffit d'agiter dans un flacon rempli de chlore gazeux une petite quantité d'eau tenant en suspension du bioxyde de mercure, et de filtrer le liquide lorsque l'atmosphère intérieure du flacon sera décolorée et que le bioxyde, d'abord rouge, sera devenu blanc. L'acide hypochloreux reste en dissolution dans l'eau ; il faut éviter un excès de bioxyde de mercure pour que la solution soit exempte, autant que possible, de bichlorure de mercure.

dissolution des taches suspectes, on le porte à l'ébullition, on le filtre pour le séparer du précipité produit, et on le laisse s'évaporer lentement dans un verre de montre, il ne tarde pas alors à se déposer du sel marin, sous la forme de cristaux cubiques, sillonnés de stries, ainsi que des groupes cristallins de phosphate de soude composés de tables rhomboïdales. Si l'on ajoute du nitrate d'argent en excès à la solution du mélange de ces cristaux, il se forme un précipité jaune clair, composé de chlorure et de phosphate d'argent; l'addition au précipité d'un peu d'acide nitrique dilué dissout le phosphate, fait disparaître la teinte jaune, et ne laisse que du chlorure d'argent blanc et caillebotté.

345. Les essais précédents suffisent, en général, pour démontrer si une tache suspecte est due à du sang, à de la rouille, ou à des matières colorantes végétales; mais ils ne donnent aucune indication sur l'origine du sang qui les a produites. D'ailleurs, les réactions sont difficiles à observer si, comme cela arrive souvent, la quantité de matière recueillie est très-petite; elles peuvent même être entièrement masquées par les substances contenues dans l'étoffe tachée (1). Aussi, est-il de toute nécessité de mettre à nu les globules rouges du sang, ce qui est

(1) Lorsqu'on cherche à démontrer la présence du sang sur une étoffe colorée, en se fondant sur les propriétés chimiques de certains éléments de ce liquide organisé, on doit prendre en très-sérieuse considération la nature de la matière qui a servi à teindre le tissu. L'expérience démontre, en effet, que certains velours de coton gris ou de couleur café au lait, désignés dans le commerce sous les noms de *velours côtelé*, ou à *côtes*, *velours cordelet*, *velours gris rayé*, fournissent, par la macération dans l'eau, une solution donnant toutes les réactions à l'aide desquelles on a coutume de caractériser les taches de sang.

toujours possible, à moins que par quelque cause fortuite la tache n'ait éprouvé la putréfaction.

**546. Examen au microscope.** — Voici comment on opère pour découvrir les globules : la tache est découpée, ramollie par imbibition dans une très-petite quantité d'eau, et raclée à l'aide d'une lame de canif. La petite quantité de matière ainsi enlevée est placée sur une lame de verre *porte-objet*, avec une goutte d'eau, ou mieux d'un liquide particulier employé pour conserver certains éléments histologiques et notamment les globules sanguins (1) ; le tout est recouvert d'une lame mince de verre. Si l'on a affaire à une tache de sang, la préparation placée sous l'objectif du microscope laisse voir très-facilement, sous un grossissement de 350 à 500 diamètres, des disques jaunes rougeâtres, biconcaves et très-nets, de globules rouges du sang. Avec ces globules s'en trouvent ordinairement beaucoup d'autres plus petits, presque sphériques et plus pâles. En général, la préparation montrera en même temps quelques fibres du tissu enlevées et déchirées par le grattage. Quand l'instrument dont on se sert est muni d'un micromètre bien disposé, il ne faut pas négliger de mesurer les globules, et s'assurer, par là, s'ils ont le diamètre moyen (6 à 9 millièmes de millimètre) des globules du sang humain.

**547.** En résumé, on peut démontrer qu'une tache est formée par du sang, en constatant :

La nature du résidu du traitement par l'eau, savoir : les caractères de la fibrine ;

(1) MM. Charles Robin et Salmon recommandent pour cet objet un liquide composé par M. Bourgoigne, préparateur de pièces anatomiques, à Paris.

La couleur de la dissolution et sa coagulabilité par la chaleur ;

La coloration dichroïque de la solution potassique du coagulum précédent ;

La précipitation en blanc, par le chlore, de la solution aqueuse ou potassique des éléments albumineux du sang ;

La présence du fer dans la liqueur qui résulte de l'action du chlore sur la solution potassique de la matière colorante du sang ;

Le dégagement d'ammoniaque qui se produit quand on chauffe les matériaux azotés du sang avec la potasse caustique ;

Et surtout la présence tout à fait caractéristique des globules rouges, toutes les fois que cela est possible.

Ce dernier caractère, à lui seul, remplace tous les autres, et, en général, on peut le constater, même dans les cas où toutes les réactions chimiques font défaut.

---



## APPENDICE

---

### ANALYSE SPECTROMÉTRIQUE.

548. Plusieurs substances, notamment les alcalis et les terres alcalines, jouissent de la propriété de communiquer au dard du chalumeau, et aux flammes peu éclairantes en général, des colorations spéciales souvent caractéristiques.

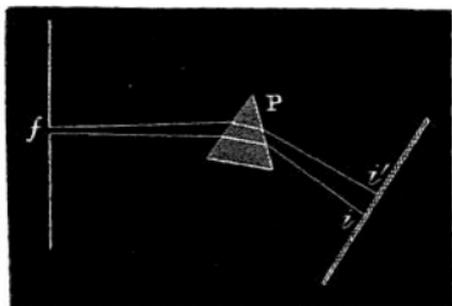
Toutefois, lorsque plusieurs de ces bases existent simultanément dans un mélange, ce caractère perd beaucoup de sa netteté, et ne fournit plus alors que des résultats incertains. La nouvelle méthode de MM. Kirchhoff et Bunsen, fondée sur l'observation du spectre des flammes ainsi colorées, permet au contraire de déterminer ces bases avec une entière certitude, même quand elles sont mélangées les unes avec les autres.

Ce nouveau moyen d'investigation rendra donc de grands services dans les essais qualitatifs, en permettant de constater, d'une manière aussi sûre qu'expéditive, la présence des moindres traces de corps dont la recherche par les procédés ordinaires nécessite des opérations longues et délicates. C'est ainsi que l'apparition dans le spectre de caractères n'appartenant à aucun métal connu, a conduit MM. Kirchhoff et Bunsen à la découverte de deux nouveaux métaux, le cæsium et le rubidium, qui se trouvent dans certains produits minéraux en quantité trop minime pour pouvoir être distingués du potassium, dont ils partagent presque toutes les réactions.

Avant de décrire l'appareil servant à ces recherches, nous rappellerons sommairement les principes sur lesquels est fondée cette nouvelle méthode d'analyse.

549. **Spectre solaire.** — On sait que lorsqu'un faisceau de lumière solaire pénètre par une fente étroite dans une chambre obscure et tombe sur un prisme, il est non-seulement dévié de sa direction primitive, mais qu'il éprouve encore le phénomène de la dispersion. Reçu sur un écran, le faisceau émergent est dilaté dans une direction normale à l'arête du prisme, et présente la série des couleurs (violet, indigo, bleu, vert, jaune, orangé, rouge), à laquelle on a donné le nom de spectre.

Il est d'ailleurs facile de comprendre que les couleurs élémentaires, qui concourent à la formation du spectre obtenu de cette manière, ne peuvent pas être pures, mais qu'elles sont, au contraire, forcément mélangées les unes avec les autres. En effet, chacun des faisceaux de lumière simple, contenus en nombre infini dans la lumière blanche, donne sur l'écran, dans l'ordre des réfrangibilités, une image *iv'* uniformément colorée, mais élargie de la fente *f* (*fig. 141*), par suite du défaut de paral-



*Fig. 141.*

lélisme des rayons solaires. Comme toutes ces images sont réunies dans un espace limité, dépendant du pouvoir dispersif du prisme *P*, elles se superposent en partie et donnent nécessairement un spectre continu, dans lequel les couleurs, au lieu d'être distinctes et tranchées

sont fondues insensiblement depuis le rouge jusqu'au violet. Il est évident que ces images, dont l'étendue dépend de la largeur de la fente, se superposeront d'autant moins que celle-ci sera plus déliée. On aurait donc un spectre dont les couleurs seraient très-pures, s'il était possible d'employer une fente

extrêmement étroite. Mais cette condition ne pouvant être remplie sans diminuer considérablement l'intensité de l'image, on a eu recours à une disposition particulière qui permet, à la fois, d'obtenir un spectre brillant, et d'isoler suffisamment les couleurs élémentaires.

Cette disposition consiste à placer immédiatement après le prisme une lentille achromatique L à long foyer (fig. 142), à

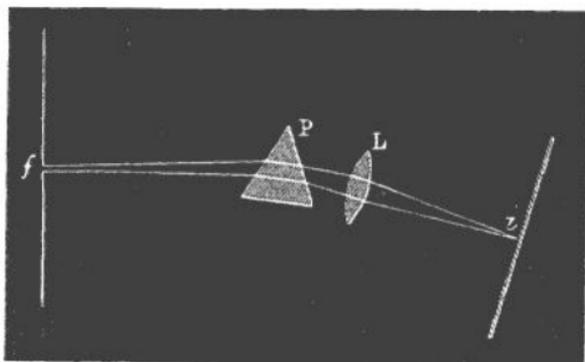


Fig. 142.

une distance de la fente  $f$  au moins égale au double de la distance focale. Avec de la lumière homogène on obtiendrait ainsi, au foyer conjugué, une image nette et brillante  $i$ , dont la largeur serait d'autant moindre que la lentille serait plus éloignée de la fente. Il résulte de là, qu'avec une fente relativement assez large (1 millimètre environ), on obtient un spectre dans lequel les couleurs élémentaires sont à peine superposées.

**550. Raies de Fraunhofer.** — Le spectre obtenu dans ces conditions ne paraît plus continu, mais présente, parallèlement à la fente, des lignes obscures, connues sous le nom de raies de Fraunhofer. Ces raies dues, à l'absence dans la lumière solaire, de certaines couleurs élémentaires, sont irrégulièrement distribuées dans l'étendue du spectre; mais, chacune d'elles occupant une place fixe et déterminée, devient dès lors un point de repère invariable.

Fraunhofer a choisi parmi les raies des différentes couleurs celles qui s'y distinguent le mieux, et sont par suite les plus

faciles à retrouver. Il les a désignées, en allant du rouge au violet, par les lettres A, B, C, D, E, F, G et H. Le n<sup>o</sup> 1 de la figure 148 montre la disposition de ces raies dans les diverses couleurs du spectre solaire ; les lettres *a*, *b*, etc., y représentent quelques unes des raies de second ordre.

Le passage du faisceau lumineux à travers des milieux colorés diaphanes, solides ou liquides, a seulement pour effet d'affaiblir certaines couleurs du spectre, mais ne modifie en rien la disposition des raies. Il n'en est plus de même lorsque le faisceau traverse un gaz coloré, tel que le gaz hyponitrique, les vapeurs d'iode, etc. Dans ce cas, certaines couleurs élémentaires étant complètement absorbées, on voit apparaître dans le spectre beaucoup de raies nouvelles, dont le nombre et la disposition varient avec la nature du gaz interposé.

351. **Spectres de diverses sources lumineuses.** — La lumière que réfléchissent la lune et les planètes donne des spectres présentant exactement les mêmes raies obscures que celles qui appartiennent au spectre solaire direct. Il n'en est point ainsi pour les spectres que donnent les étoiles ; les raies obscures ne s'y trouvent ni en même nombre, ni disposées de la même manière.

Les différences sont encore plus tranchées avec les lumières artificielles. Les spectres des corps incandescents (platine, chaux, etc.) sont entièrement continus. Ceux des flammes, sans présenter les raies fines de la lumière solaire, se font remarquer par la présence de bandes obscures mal définies, et par l'apparition de raies brillantes.

Ce dernier phénomène acquiert bien plus d'intensité pour le spectre de la lumière électrique. Les raies brillantes qu'on y observe sont dues à la présence d'une substance volatilisée. On a reconnu, en effet, qu'en plaçant un métal entre les charbons qui servent d'électrodes, on obtient des raies brillantes nouvelles, dont la couleur et la disposition varient pour les divers métaux, mais se reproduisent toujours avec une rigoureuse identité pour un même métal. Il était donc permis de penser que ces raies brillantes provenaient de la superpo-

sition, au spectre continu des charbons incandescents, d'un spectre particulier à ces métaux qui, au lieu d'être continu, serait formé de couleurs plus ou moins vives, séparées par de larges intervalles obscurs. C'est là ce que démontre l'observation du spectre produit par le passage de l'étincelle entre des électrodes exclusivement métalliques. On reconnaît ainsi que les divers métaux sont caractérisés par une ou plusieurs raies brillantes, dont la couleur et la position sont parfaitement constantes pour chaque métal particulier.

Malgré leur extrême netteté, ces caractères spécifiques ne pouvaient être utilisés dans les recherches analytiques, à cause des difficultés d'expérimentation. Il fallait donc trouver un moyen plus facile de produire et d'observer ces spectres; c'est ce que MM. Kirchhoff et Bunsen ont réalisé d'une manière aussi élégante qu'ingénieuse, pour tous les métaux dont les combinaisons sont susceptibles de se volatiliser dans les flammes.

552. **Spectromètre.** — L'appareil primitif de MM. Kirchhoff et Bunsen se compose d'une boîte A (fig. 143), noircie inté-

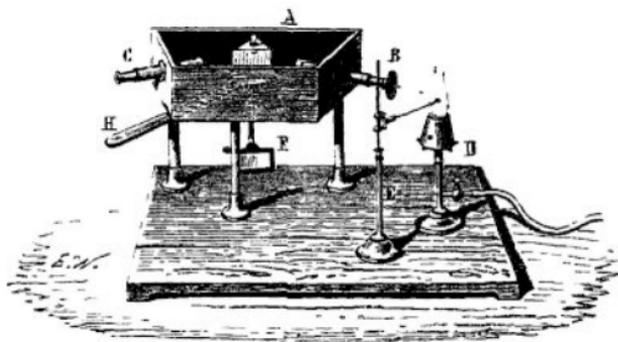


Fig. 143.

rieurement, reposant sur trois pieds. L'une des parois verticales porte une petite lunette B dont l'oculaire est remplacé par un disque de laiton muni d'une fente verticale, placée au foyer de l'objectif. C'est devant cette fente qu'on met la lampe D, de manière que l'axe de la lunette rencontre le bord de la flamme; un support E maintient un peu au-dessous de cet axe

un fil de platine chargé de la perle du sel à examiner (voy. 342, p. 368). Comme les raies brillantes que l'on cherche à observer sont d'autant plus apparentes que la flamme est plus chaude et moins éclairante, il convient d'employer pour ces essais le brûleur à gaz, connu sous le nom de bec de Bunsen (14, p. 24). Au centre de l'appareil, et en face de la lunette B, se trouve un prisme d'un angle de 60 degrés, supporté par un disque mobile autour d'un axe vertical, qui se termine au-dessous de la boîte, par un miroir F; le levier H permet de donner un mouvement de rotation à cet axe. En face du miroir on dispose une lunette servant à lire l'image réfléchie d'une échelle horizontale placée à une petite distance. Enfin, sur une autre paroi de la boîte, se trouve une lunette C munie d'un fil vertical et disposée de manière à recevoir les rayons émergents du prisme.

L'objectif de la lunette C sert de collimateur; il a pour effet de rendre parallèles les rayons qui traversent la fente, et par suite, de donner un spectre net avec un appareil de petites dimensions. Quant au prisme, il doit avoir un pouvoir dispersif considérable; le mieux est d'employer pour ces recherches un prisme creux rempli de sulfure de carbone. La lunette B, dont le grossissement doit être faible, sert à observer les différentes parties du spectre; on les amène successivement sur le fil vertical de l'oculaire, en faisant tourner le prisme au moyen du levier H. Si pour chaque position du prisme on observe la division de l'échelle horizontale qui coïncide avec le réticule de la lunette placée vis-à-vis du miroir, on pourra mesurer les distances des diverses lignes brillantes d'un spectre, et les rapporter aux raies de Fraunhofer qui servent de repère.

553. La disposition qui vient d'être décrite laisse cependant beaucoup à désirer en ce qui concerne la détermination des positions relatives des raies, mais il est facile de donner à ces mesures une grande précision en modifiant l'appareil comme l'indique la figure 144. Le plus grand côté de la boîte porte une ouverture *o*, qui peut être fermée avec un obturateur *bc* glissant dans une rainure; en face de cette ouverture, t à une distance de 3 à 4 mètres, se trouve une règle divisée éclairée par une bougie. Lorsqu'une raie brillante a été amenée

sur le réticule de la lunette d'observation B, on fait glisser l'obturateur, de manière à démasquer l'ouverture *o*; on voit alors,

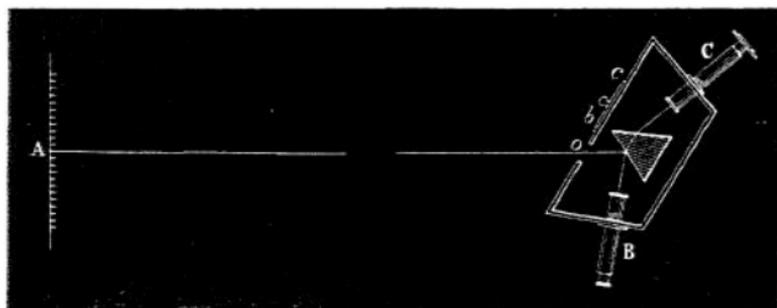


Fig. 144.

par réflexion sur la surface d'émergence du prisme, l'image de la règle, et on détermine aisément la division avec laquelle coïncide la raie que l'on observe. On obtiendra une image nette de la règle en tirant convenablement l'oculaire de la lunette B; il faudra seulement, pour mettre le spectre au foyer, rapprocher dans le même rapport le collimateur C, de la fente, afin que celle-ci paraisse située à la même distance que la règle. Bien que les rayons qui émanent de la fente soient un peu divergents, on obtient ainsi des spectres d'une grande netteté; d'ailleurs ces conditions sont à peu près celles dans lesquelles opérait Fraunhofer (1).

554. *Appareil de M. Steinheil.* — M. Steinheil, de Munich, a construit, sur les indications de MM. Kirchhoff et Bunsen, un appareil perfectionné bien préférable pour les recherches

(1. Cette disposition ingénieuse est due à MM. DIACON et MOITESSIER, qui s'occupent, dans mon laboratoire, de ces intéressantes recherches depuis qu'ils ont eu connaissance du mémoire de MM. KIRCHHOFF et BUNSEN, publié dans les Annales de Poggendorf.

MM. DIACON et MOITESSIER ont encore trouvé de l'avantage à rendre la lunette B mobile autour de l'axe du prisme; on peut alors placer facilement le prisme et la lunette dans la position la plus favorable à l'observation de certaines raies, position qui n'est pas la même pour les parties extrêmes du spectre.

à celui qui vient d'être décrit. Ce nouvel appareil se compose d'un pied qui porte un disque sur lequel sont fixés le prisme de flint P (fig. 145), et les trois tubes de lunette mobiles autour

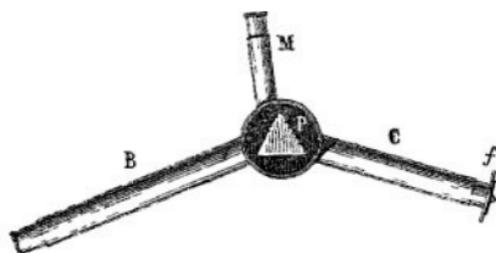


Fig. 145.

du prisme. Le tube C est muni, à son extrémité voisine du prisme, d'une lentille ayant pour objet de rendre parallèles les rayons émis par la lumière à étudier; à l'autre extrémité

il porte le diaphragme à fente mobile, qui réduit le faisceau de rayons à une dimension convenable. Cette fente n'est libre qu'à moitié; sa partie inférieure est recouverte par un petit prisme de verre, qui sert à envoyer au prisme intérieur P, par une réflexion totale, les rayons provenant d'une seconde source, placée latéralement, tandis que les rayons émis par la première source traversent directement la partie supérieure de la fente. Cette disposition permet à l'observateur d'apercevoir dans la lunette B dirigée sur le prisme, deux spectres, l'un au-dessus de l'autre, et de comparer la position relative de leurs raies. Le tube M est muni, du côté du prisme, d'une lentille, et du côté opposé, d'une échelle micrométrique placée au foyer de la lentille et éclairée par une lumière extérieure. L'image de l'échelle, réfléchiée par la face d'émergence du prisme, se voit dans la lunette B et peut être amenée au parallélisme avec le spectre que l'on observe. Ce micromètre est une photographie, réduite au quinzième environ, d'une échelle divisée en millimètres; les traits de division qui se détachaient en noir sur un fond blanc, apparaissent en clair sur un fond noir dans la photographie. Le prisme et les objectifs sont abrités de la lumière extérieure au moyen d'un tambour de cuivre noirci en dedans, ou bien avec un écran de drap noir. Quand tout est en ordre, on voit l'image de

l'échelle raser le spectre dont on veut déterminer les raies. Si l'on connaît déjà par une observation préalable la position des raies de Fraunhofer, par rapport aux divisions de l'échelle, il est facile de rapporter au spectre solaire les raies brillantes du spectre que l'on étudie. C'est en opérant ainsi que MM. Kirchhoff et Bunsen ont pu fixer la position exacte des raies spécifiques des métaux alcalins et alcalino-terreux; chacune de ces raies est rapportée sur une échelle dont les divisions correspondent à celle du micromètre de leur appareil.

555. *Appareil de M. Duboscq.* — Grâce à une disposition ingénieuse et toute nouvelle des diverses pièces qui composent le spectromètre décrit ci-dessus, M. Duboscq a pu construire un appareil, simple, élégant, et très-commode pour l'observation. Les figures 146 et 147 représentent, la première l'ensemble de l'appareil, et la deuxième sa coupe suivant l'axe vertical.

Dans le cylindre C se trouve un prisme à hypoténuse d'un angle de 45 degrés; il a pour objet de renvoyer verticalement de haut en bas les rayons lumineux qui ont traversé la fente *f*. Cette fente est munie, comme dans le spectromètre de M. Steinheil, d'un petit prisme *p*, permettant d'introduire par une réflexion totale la lumière d'une flamme latérale. En L est une lentille achromatique placée de

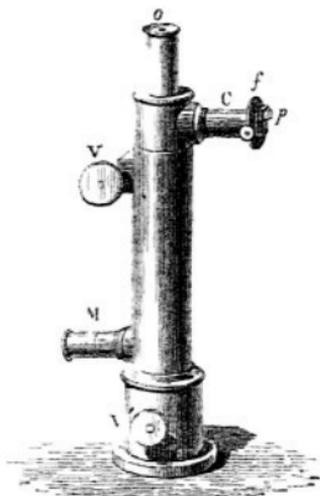


Fig. 146.

façon que la fente *f* soit à son foyer principal; cette lentille fonctionne à la fois comme collimateur pour le faisceau de rayons descendants, et comme objectif de lunette pour les rayons décomposés. P est un prisme d'un angle de 30 degrés dont la face inférieure est argentée; ce prisme peut tourner autour d'un axe horizontal au moyen du bouton *V'*. Le rayon *ab*,

émané de la fente, se réfléchit verticalement de haut en bas, traverse la lentille *L* et tombe en *c* sur le prisme *P*; là, il se réfracte suivant *cc'*, arrive perpendiculairement sur la face inférieure, parcourt le même

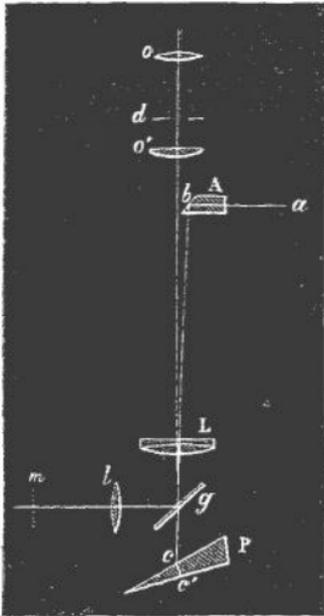


Fig. 147.

chemin *c'c* dans l'intérieur du prisme, et prend à l'émergence la direction *ce*. Par suite de ce double passage le rayon éprouve exactement la même dispersion qu'à travers un prisme ordinaire d'un angle de 60 degrés. Le rayon décomposé est observé au moyen d'un oculaire négatif à deux lentilles *o* et *o'*, muni d'un diaphragme *d* qui porte un réticule. La monture de l'oculaire est disposée pour recevoir un manchon dans lequel se trouve un prisme, au moyen duquel on peut observer le spectre en regardant dans une direction horizontale; une crémaillère munie d'un bouton *V* permet de mettre les images exactement au foyer. Enfin, *M* est un cylindre dans lequel se trouve en *l* une lentille achromatique; à l'autre extrémité, et au foyer de la lentille *l*, est une échelle micrométrique *m* éclairée par une lumière placée en dehors; l'image de cette échelle est reçue sur une glace non étamée *g*, inclinée à 45 degrés; de là, elle est renvoyée verticalement de bas en haut, et vient se projeter sur toute l'étendue du spectre.

556. Les spectres reproduits dans la figure 148 sont ceux que l'on observe avec une fente d'une largeur telle qu'on ne puisse distinguer parmi les raies obscures du spectre solaire que les plus apparentes. Si la fente était plus étroite, certaines raies, représentées comme simples, pourraient se dédoubler. Les spectres des différents métaux dont nous avons à parler, sont

précédés du spectre solaire, n° 1. Les raies de Fraunhofer ont été prolongées dans toute l'étendue de la figure afin que l'on puisse facilement déduire la couleur des lignes brillantes d'après la position qu'elles occupent.

Nous allons maintenant examiner les spectres qui caracté-

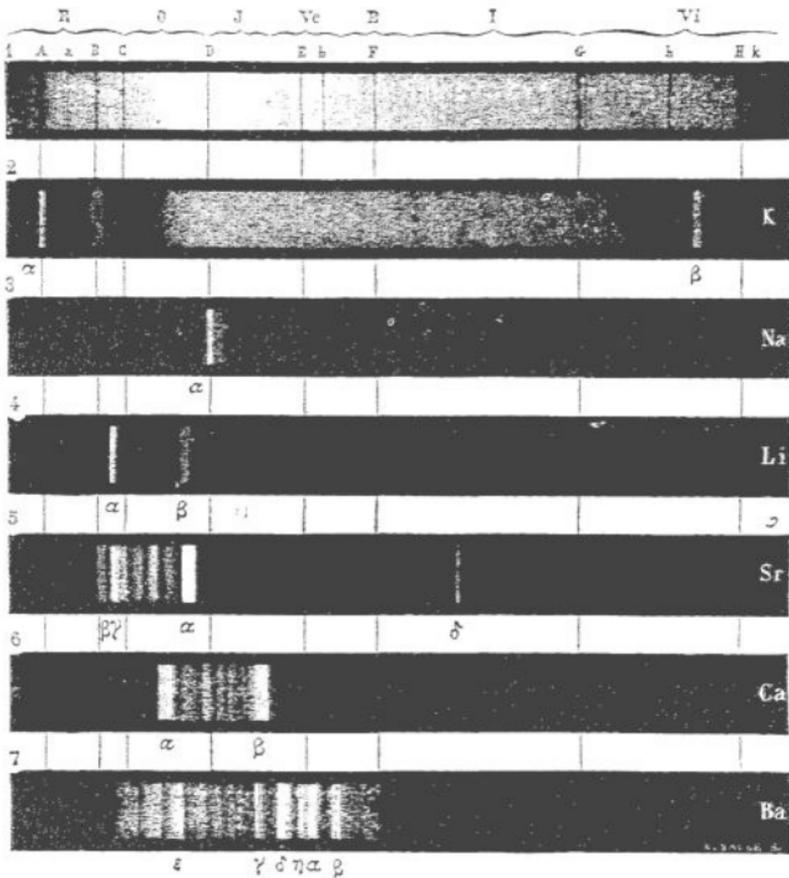


Fig. 148.

risent les métaux alcalins et alcalino-terreux. Il est à remarquer que le spectre donné par un composé est d'autant plus intense que la température de la flamme est plus élevée, et que de toutes les combinaisons d'un même métal, c'est la plus vo-

latile qui, pour une même flamme, produit les raies les plus brillantes. L'expérience démontre d'ailleurs que la nature du principe électro-négatif d'une substance n'a pas d'influence sensible sur la position des raies du spectre correspondant à chaque métal.

537. **Potassium.** — Les sels de potasse donnent naissance à un spectre presque continu (*fig.* 148, n° 2), qui ne présente que deux raies brillantes caractéristiques : l'une  $\alpha$  (1), située dans le rouge sombre, correspond exactement à la raie obscure A du spectre solaire; l'autre  $\beta$ , violette, correspond également à une raie de Fraunhofer. Il existe en outre une troisième raie, très-faible, située dans le rouge et coïncidant avec la raie obscure B.

L'hydrate de potasse, et tous les sels de potasse à acides volatils (chlorure, bromure, iodure, carbonate, sulfate), donnent cette réaction, qui est encore sensible pour un millièrme de milligramme de chlorure de potassium.

538. **Sodium.** — Le spectre de ce métal est remarquable par la présence d'une raie unique  $\alpha$ , à bords bien tranchés et d'un grand éclat (*fig.* 148, n° 3); elle est située dans le jaune et correspond exactement à la double raie D de Fraunhofer.

Cette réaction, qui est d'une extrême sensibilité, s'observe avec tous les composés du sodium, mais elle est surtout intense avec les sels à acides volatils. Un trois-millionnième de milligramme de chlorure de sodium donne encore une raie nettement perceptible; aussi apparaît-elle dans la plupart des essais au spectromètre, car l'air atmosphérique et les corps qui y ont séjourné contiennent presque toujours des traces de chlorure de sodium.

539. **Lithium.** — Les sels de lithium, susceptibles de se

(1) Les raies brillantes des spectres des divers métaux se désignent, dans l'ordre de leur intensité décroissante, par les lettres  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ... placées à côté du symbole de chaque métal. Ainsi, on représente par  $K\alpha$  la raie la plus brillante du potassium.

volatiliser dans la flamme, donnent naissance à deux raies bien limitées (*fig. 148, n° 4*) : l'une  $\alpha$ , d'un beau rouge et très-brillante, est comprise entre les raies B et C de Fraunhofer ; l'autre  $\beta$ , très-faible, est située dans la partie orangée du spectre.

La réaction du lithium, presque aussi sensible que celle du sodium, s'observe facilement avec tous les sels de lithine à acides volatils ; l'œil perçoit nettement la raie Li $\alpha$  produite dans la flamme par la présence d'un cent-millième de milligramme de carbonate de lithine. Cette sensibilité a permis de démontrer ce fait inattendu que le lithium est un des corps le plus généralement répandus dans la nature.

**560. Strontium.** — Les raies brillantes qui composent le spectre du strontium sont au nombre de huit, à savoir : six rouges, une orangée, et une bleue (*fig. 148, n° 5*).

Les raies les plus caractéristiques, sous le double rapport de la position et de l'intensité, sont : la raie orangée  $\alpha$ , qui est placée à côté de la raie du sodium, la raie bleue  $\delta$ , et les deux raies rouges  $\beta$  et  $\gamma$ , dont la dernière coïncide avec la raie C de Fraunhofer.

Les sels de strontiane à acides volatils sont les seuls qui produisent cette réaction, qui est d'ailleurs assez sensible pour permettre de constater la présence, dans la flamme, d'un cent-millième de milligramme de chlorure de strontium.

**Calcium.** — Ce métal donne un spectre formé de plusieurs raies comprises entre le rouge et le vert (*fig. 148, n° 6*). Deux d'entre elles sont surtout caractéristiques, une large raie orangée  $\alpha$ , située plus près du rouge que Sr $\alpha$  du strontium, et une belle raie verte  $\beta$ . Indépendamment de ces raies, on voit encore, lorsque la coloration de la flamme est intense, une raie bleue très-pâle comprise entre les raies Sr du strontium et K $\beta$  du potassium.

Parmi les combinaisons du calcium, celles à acides très-volatils sont les seules qui donnent immédiatement la réaction ; le sulfate et le carbonate ne la produisent qu'au bout de

quelque temps ; elle n'a pas lieu pour les sels à acides fixes. Les raies caractéristiques  $Ca\alpha$  et  $Ca\beta$  s'aperçoivent encore avec un cent-millième de milligramme de chlorure de calcium.

562. **Baryum.** — Le spectre du baryum est plus compliqué

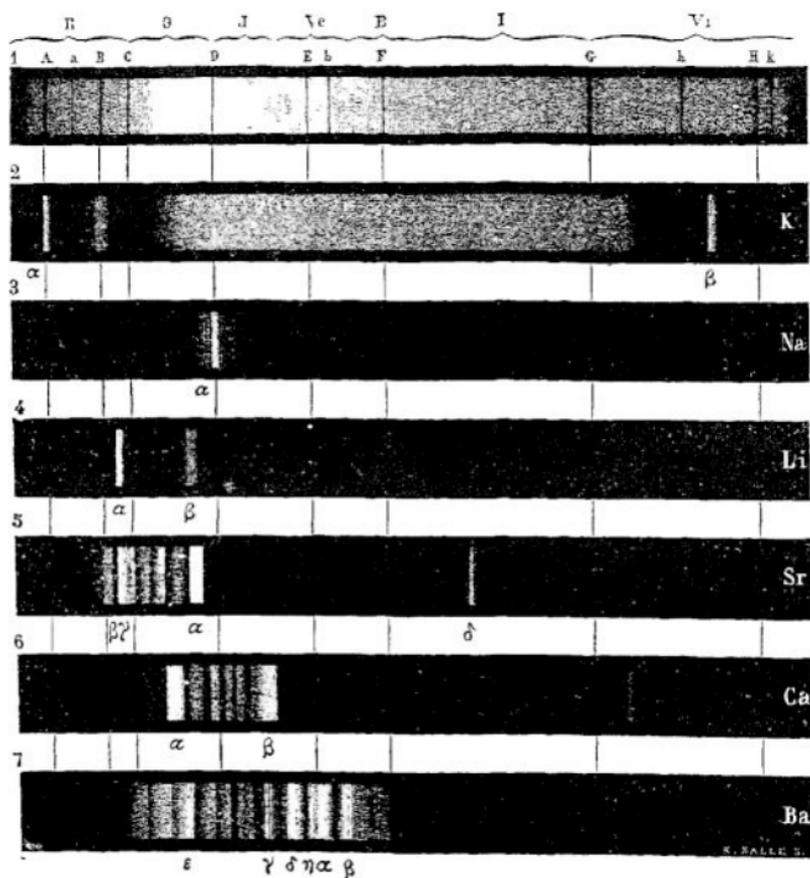


Fig. 148.

que ceux des métaux précédents ; il se compose d'une série de raies brillantes qui s'étend depuis la raie C jusqu'à la raie F de Fraunhofer (fig. 148, n° 7). Ce qui le caractérise surtout, c'est un groupe de belles raies vertes  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\eta$ .

Les sels de baryte, dont l'acide est fixe, sont les seuls qui ne produisent pas cette réaction. Un millième de milligramme de chlorure de baryum suffit pour faire apparaître les raies caractéristiques de ce métal.

563. **Cæsium et rubidium.** — Ces nouveaux métaux alcalins ont des spectres très-caractéristiques : le cæsium donne deux belles raies bleues voisines de  $Sr\delta$  du strontium ; le spectre du rubidium est remarquable par la raie qu'il présente dans l'extrême rouge sombre, bien au delà de  $K\alpha$  du potassium.

564. **Essais spectrométriques.** — La position des raies dans les spectres, pouvant être déterminée avec une rigueur presque mathématique, fournit un caractère chimique important, aussi immuable que le poids atomique lui-même. Dans les essais ordinaires, il n'est pas toujours nécessaire de recourir à des mesures exactes pour déterminer la présence d'un métal. La couleur des raies, leur disposition, et leur intensité relative, permettent souvent de reconnaître immédiatement chaque spectre particulier. D'ailleurs, dans le cas où la certitude ne serait pas complète, on peut présenter à la flamme une perle formée avec un sel du métal dont on soupçonne la présence, et examiner si les nouvelles raies qui se produisent alors coïncident exactement avec les premières. Cependant, si, après cet examen comparatif, il reste encore des doutes sur la nature d'une raie, il est indispensable de recourir à une mesure exacte qui seule peut lever toute incertitude.

La recherche d'un métal ne nécessite pas toujours une séparation préalable. En effet, le spectre que donne un mélange, résultant de la superposition des spectres particuliers des divers métaux qu'il contient, les raies caractéristiques de chacun d'eux apparaissent les unes à côté des autres. Ordinairement, la détermination des diverses raies spécifiques ne présente pas de difficulté, elle est d'ailleurs facilitée par la différence de volatilité des sels métalliques. Ainsi, un mélange des chlorures de potassium, de lithium, et de baryum, donne immédiatement le spectre du potassium accompagné de la raie  $Li\alpha$  du

lithium mais, à mesure que par suite de la volatilisation les raies de ces métaux s'affaiblissent, on voit apparaître, d'abord comme à travers un nuage, et bientôt après distinctement, le spectre du baryum. La condition essentielle de réussite dans les essais de ce genre, c'est que les proportions relatives des métaux qui font partie du mélange ne soient pas par trop différentes.

Tous les genres de sels d'un même métal ne donnent pas, avec une égale netteté, les raies qui le caractérisent. Ainsi, c'est avec les chlorures, bromures et iodures que l'on obtient les spectres les plus intenses; puis, viennent dans l'ordre des sensibilités les hydrates, les carbonates et les sulfates; enfin, les sels à acides fixes, tels que les borates, les phosphates et les silicates, ne donnent aucune réaction, ou n'en produisent que difficilement. Il est donc souvent nécessaire de modifier la substance à essayer de manière à la placer dans des conditions plus favorables.

*Chlorures, bromures, iodures.* — Les sels haloïdes se prêtent si bien à l'observation des spectres, qu'ils doivent être préférés à toutes les autres combinaisons métalliques. Pour faire l'essai, on fond, à l'extrémité d'un fil de platine recourbé en boucle, une parcelle du sel préalablement déshydraté, et l'on maintient la perle au bord de la flamme placée devant la fente de l'appareil. Lorsque la substance à essayer est en dissolution, on se sert d'un fil de platine recourbé en anneau, mais aplati ensuite sous le marteau; si l'on verse une goutte de la solution sur cet anneau, il en retient toujours assez pour produire les réactions.

*Hydrates, carbonates, sulfates.* — On doit commencer par essayer ces sels directement en opérant comme pour les chlorures. Quand la réaction n'est pas assez intense, on parviendra, en général, à faire naître un spectre suffisamment apparent, en humectant la perle avec de l'acide chlorhydrique étendu. Cependant, avec la plupart des sulfates, celui de strontiane par exemple, le phénomène serait encore trop peu persistant; pour en augmenter la durée il faut chauffer la perle dans la flamme de réduction, afin de transformer les sulfates en sulfures attaquables par l'acide chlorhydrique.

*Borates, phosphates, silicates.* — Par l'essai direct les métaux engagés dans ces sortes de combinaisons ne donnent que rarement des raies nettes et persistantes; il convient donc de les convertir en carbonates en attaquant la substance à examiner par un carbonate alcalin. Dans ce but, on chauffe du carbonate de soude sec à l'extrémité d'un fil de platine contournée en spirale conique; on ajoute ensuite un peu de la substance réduite en poudre, et on maintient le tout en fusion pendant quelques instants. Après le refroidissement, on écrase la matière dans une petite capsule où on l'épuise par quelques lavages avec un peu d'eau distillée. Les carbonates insolubles, qui forment le résidu, sont à essayer comme il est dit ci-dessus; les eaux de lavage, préalablement concentrées, peuvent servir à la recherche de la potasse et de la lithine, car les réactions de ces bases apparaissent encore malgré la présence d'un excès de soude.

Les silicates peuvent être traités d'une autre manière. Quand ils sont attaquables par les acides, on les chauffe à l'extrémité du fil de platine jusqu'à ce qu'ils soient frittés, et on les humecte alors avec de l'acide chlorhydrique concentré; par là, les raies spécifiques de chaque métal apparaissent au moment où les dernières traces du liquide se volatilisent.

Les silicates qui résistent à l'action des acides doivent être traités par le fluorhydrate d'ammoniaque. Pour faire cette attaque, on calcine, dans une cuiller de platine, une petite quantité de la substance en poudre avec environ dix fois autant de fluorure d'ammonium. Lorsque l'excédant de réactif a été expulsé, il faut calciner le mélange, l'humecter, après le refroidissement, avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, et chauffer de nouveau pour dessécher la matière. Les métaux sont ainsi transformés en sulfates, qui, portés dans la flamme, donneront d'abord les raies des alcalis, et plus tard, celles des métaux alcalino-terreux.

Ce traitement permet de mettre en évidence dans les silicates, les plus faibles traces de ces métaux. Si la substance ne contient que très-peu de baryum, de strontium, ou de calcium, il ne faut exposer à la flamme les sulfates obtenus qu'après les

avoir transformés en chlorures (voy. plus haut). Pour découvrir de très-petites quantités de lithine, il faut reprendre par l'alcool les sulfates desséchés, évaporer la liqueur, et essayer le résidu. Si la potasse est en proportion très-minime, il vaut mieux la rechercher directement en portant dans la flamme le silicate additionné de fluorure d'ammonium. Quant à la soude, sa recherche n'exige aucune condition particulière.

565. **Applications.** — Les essais spectrométriques, faits directement ou avec l'intermédiaire des réactifs, s'exécutent rapidement et n'exigent que de très-petites quantités de substance. Quelques exemples, empruntés au travail de MM. Kirchhoff et Bunsen, feront ressortir tous les avantages de cette nouvelle méthode analytique.

*Eaux minérales.* — La plupart des eaux minérales, réduites à un petit volume par l'évaporation, présentent presque toujours directement les réactions du potassium, du sodium, du lithium, du calcium et du strontium. A mesure que les chlorures alcalins se volatilisent, et que le chlorure de calcium devient plus basique, on voit apparaître les raies caractéristiques du strontium, qui, d'abord faibles, ne tardent pas à acquérir toute leur intensité.

Une goutte d'eau de mer, évaporée à l'extrémité du fil de platine, présente une forte réaction du sodium, puis, après l'évaporation du sel marin, une faible réaction du calcium, que l'on peut rendre instantanément très-intense en humectant le résidu avec de l'acide chlorhydrique. Si l'on traite quelques décigrammes de résidu d'eau de mer par l'acide sulfurique, puis par l'alcool, on obtient facilement les raies caractéristiques du potassium et du lithium.

*Cendres.* — Les cendres de cigare, humectées d'acide chlorhydrique et portées dans la flamme, donnent un spectre dans lequel on distingue facilement les raies  $\text{Na}\alpha$ ,  $\text{K}\alpha$ ,  $\text{Li}\alpha$ ,  $\text{Ca}\alpha$  et  $\text{Ca}\beta$ .

Les cendres de la plupart des végétaux, ainsi que celles qui proviennent de l'incinération du lait, du sang, des muscles, donnent presque toujours la raie  $\text{Li}\alpha$  de la lithine.

*Minéraux.* — L'orthose de Baveno, même quand on le traite par l'acide chlorhydrique, ne donne nettement que la raie  $\text{Na}\alpha$ . Après l'action successive du fluorure d'ammonium et de l'acide sulfurique, on voit apparaître avec intensité les raies  $\text{Na}\alpha$ ,  $\text{K}\alpha$ , et d'une manière moins marquée la raie  $\text{Li}\alpha$ . Quand les alcalis sont volatilisés, l'addition d'une goutte d'acide chlorhydrique détermine l'apparition, fugace et à peine perceptible, des raies  $\text{Ca}\alpha$  et  $\text{Ca}\beta$ . Le résidu de ces opérations donne avec le nitrate de cobalt la coloration bleue caractéristique de l'alumine; si l'on tient compte de la réaction facile à constater de la silice, on voit que quelques instants suffisent pour déterminer dans ce minéral la présence de la silice, de l'alumine, de la potasse avec des traces de soude, de chaux, de lithine, et pour s'assurer en même temps de l'absence complète de la baryte et de la strontiane.

Le verre à base de potasse des tubes à analyse (verre de Bohême) donne avec ou sans addition d'acide chlorhydrique les raies  $\text{Na}\alpha$  et  $\text{K}\alpha$ ; traité par le fluorure d'ammonium, puis par l'acide sulfurique, il donne nettement les deux raies  $\text{Ca}\alpha$ ,  $\text{Ca}\beta$ , et, avec très-peu d'intensité, la raie  $\text{Li}\alpha$  de la lithine.

**566. Action des flammes colorées sur les rayons lumineux.** — On a vu précédemment que les vapeurs de divers corps, par suite de leur opacité pour certains rayons lumineux, font naître de nouvelles raies obscures dans le spectre de la lumière solaire qui les a traversées. Les vapeurs métalliques incandescentes se comportent de même, mais l'expérience démontre en outre que les raies obscures qu'elles produisent coïncident exactement avec les raies brillantes qui caractérisent le métal volatilisé.

Voici comment M. Kirchhoff explique ce phénomène : une flamme colorée par du chlorure de lithium, par exemple, laissera passer intacte toute la lumière dont la réfrangibilité diffère de celle des rayons qui donnent la raie  $\text{Li}\alpha$ , en sorte que l'éclat des parties du spectre qui ne coïncident pas avec elle ne sera nullement altéré par l'interposition de la flamme. Mais il n'en sera plus ainsi pour cette raie elle-même; sa formation

sera due, en effet, tant aux rayons rouges émanés de la flamme, qu'aux rayons solaires de même réfrangibilité qui ont pu n'être absorbés qu'en partie. Le résultat qui doit se produire dans ces circonstances, variera suivant l'intensité relative des deux sources lumineuses ; trois cas peuvent se présenter :

1° La lumière rouge émise par la flamme est égale à la quantité absorbée de lumière solaire de même couleur ; le spectre ne présentera alors rien de particulier.

2° La lumière émise par la flamme est plus grande que la quantité de lumière solaire absorbée : ici, les rayons rouges correspondant à  $\text{Li}\alpha$  seront en plus grand nombre qu'avant l'interposition de la flamme, et comme celle-ci n'altérera pas l'éclat des rayons voisins, la raie rouge de la lithine apparaîtra relativement plus brillante sur le spectre.

3° Enfin, la lumière émise par la flamme est plus faible que la quantité de lumière solaire absorbée ; dans ce cas, il y aura nécessairement perte de lumière en  $\text{Li}\alpha$ , et par conséquent une raie relativement obscure se montrera sur le spectre dont les autres parties n'ont subi aucune altération.

D'après cela, si l'on place derrière une flamme colorée par les vapeurs d'un métal, une source de lumière donnant un spectre continu (platine chauffé au rouge blanc, lumière de Drummond, etc.), on doit voir dans l'appareil un spectre présentant des raies obscures qui coïncident exactement avec les raies brillantes du métal. Celui-ci pourrait donc être déterminé par la disposition des raies obscures qu'on observera dans ces circonstances, ou, comme le disent MM. Kirchhoff et Bunsen, par son *spectre renversé*.

A l'appui de cette théorie, nous citerons les expériences suivantes :

a. La lumière de Drummond, dont le spectre est continu et entièrement dépourvu de raies brillantes ou obscures, présente la double raie obscure D, si ses rayons n'arrivent au prisme qu'après avoir traversé la flamme de l'alcool étendu d'eau et additionné de sel marin.

b. La raie rouge brillante, que donne le chlorure de lithium volatilisé par la flamme du gaz, se projette en noir sur le

spectre produit par les rayons solaires que l'on fait passer à travers cette flamme. Dans le spectre solaire direct, on n'eût pas observé de raie obscure correspondant à *Li $\alpha$*  de la lithine.

c. Si l'on fait le même essai avec le chlorure de sodium, dont la raie jaune *Na $\alpha$*  coïncide exactement avec la raie obscure *D* de Fraunhofer, cette dernière, par suite d'une nouvelle absorption de rayons jaunes, apparaît avec une netteté inaccoutumée.

d. On obtient les *spectres inverses* du potassium, du strontium, du calcium et du baryum, en faisant passer les rayons solaires à travers les vapeurs produites par la combustion d'un mélange des chlorates de ces métaux avec du sucre de lait.

567. **Analyse chimique de l'atmosphère du soleil.** — On considère le soleil comme étant formé d'un noyau incandescent entouré d'une atmosphère lumineuse désignée sous le nom de photosphère. Le noyau, en sa qualité de corps solide, donnerait, s'il était possible de l'observer seul, un spectre continu entièrement exempt de raies obscures ou brillantes. La photosphère au contraire, se comportant comme un gaz incandescent produirait, si le noyau n'existait pas, une série de raies brillantes résultant de la superposition de tous les spectres que fourniraient les métaux contenus dans ce milieu. Mais les rayons émanés du noyau ne nous arrivent qu'après avoir traversé la photosphère, dont l'éclat est relativement moins intense, ces deux sources de lumière se trouveront précisément dans les conditions des expériences rapportées ci-dessus (566).

L'absorption éprouvée par les rayons de même réfrangibilité que ceux émis par l'atmosphère solaire, se traduira dans le spectre par la présence des lignes obscures connues sous le nom de raies de Fraunhofer. L'ensemble de ces lignes ne sera donc autre chose que le spectre *renversé* de la photosphère.

Par conséquent, pour analyser cette atmosphère, il suffit de rechercher quels sont les corps qui, introduits dans une flamme, donnent des raies brillantes coïncidant avec les raies de Fraunhofer. C'est en opérant ainsi que MM. Kirchhoff et Bunsen ont été conduits à admettre dans cette atmosphère la présence du potassium, du sodium, du magnésium, du fer, du

nickel et du chrome. Leurs recherches démontrent aussi qu'un nombre assez grand de nos corps simples paraît manquer au soleil, car le lithium, l'aluminium, le zinc, le cobalt, le cuivre, l'argent, l'antimoine et le silicium n'ont pas de lignes clairement correspondantes aux raies obscures du spectre.

La lumière des étoiles fixes peut être soumise à la même étude. Ainsi, on peut conclure à l'absence du sodium dans l'atmosphère de Sirius, de ce fait que le spectre de cet astre ne présente pas de raie obscure correspondante à la raie D de Fraunhofer, tandis que ce métal serait contenu dans l'atmosphère de Pollux dont le spectre présente cette raie.

Les expériences que nous venons de rapporter démontrent l'importance de cette nouvelle méthode d'analyse, qui ouvre aux investigations de la chimie un champ jusqu'à présent inexploré, et dont les limites s'étendent même au delà de notre système solaire.

FIN.

# TABLE DES MATIÈRES.

---

	Pages
INTRODUCTION.....	1
Historique, 3; division de l'ouvrage, 9.	

## PREMIÈRE PARTIE

### OPÉRATIONS ET MANIPULATIONS GÉNÉRALES.

I. — DU LABORATOIRE .....	11
Description du laboratoire, 11; tenue du laboratoire, 15.	
II. — INSTRUMENTS, USTENSILES ET APPAREILS.....	17
Mortiers, 17; tamis, 18; lampes à alcool, 18; lampes à gaz, 23; fourneaux, 24; creusets, 27; capsules, 31; cristallisoirs, 31; cornues, 32; ballons, matras, fioles, 33; vases à précipités et verres à pied, 33; tubes à essais, 34; entonnoirs, 35; flacons tubulés, 36; tubes de verre, 36; bouchons de liège, 37; tubes de caoutchouc, 38; instruments et objets divers, 38.	
Du travail du verre à la lampe d'émailleur, 39; lampe d'émailleur, 39; précautions à observer pour chauffer le verre, 41; manière de couper le verre, 42; manière d'étirer un tube, 43; manière de fermer un tube, 44; manière de fondre les bords tranchants d'un tube, 45; manière de souffler une boule, 45; manière de souffler un entonnoir à l'extrémité d'un tube, 47; manière de souder les tubes, 48; manière de courber les tubes, 50.	
III. — OPÉRATIONS MÉCANIQUES.....	51
Division mécanique, 51; cassage, 52; pulvérisation, 52; étonnement, 53; porphyrisation, 54; division des métaux, granulation, 54.	
Séparations mécaniques des corps solides, 55; triage, 55; tamisage, 57; lévigation, 57.	

	Pages
Séparations mécaniques des liquides d'avec les solides, 60; décantation, 60; filtration, 62; filtre uni, 63; filtre à plis, 64.	
<b>IV. — OPÉRATIONS PHYSIQUES.</b> .....	66
Fusion, 66; dissolution, 67; ébullition, 70; cristallisation, 71.	
Séparation des substances fixes d'avec les substances volatiles, 76; évaporation, 76; distillation, 78; sublimation, 84.	
<b>V. — OPÉRATIONS CHIMIQUES.</b> .....	87
Objet des opérations chimiques en analyse, 87; désagrégation, 88; attaque au creuset de platine, 90; attaque au creuset d'argent, 91; désagrégation par l'hydrate de baryte, 91; désagrégation par l'oxyde de plomb, 92; désagrégation par l'acide fluorhydrique, 92; désagrégation par le fluorhydrate d'ammoniaque, 94.	
Précipitation, 95; calcination, 98; oxydation, 100; oxydation par voie sèche, 101; oxydation par voie humide, 104; réduction, 105; réduction par voie sèche, 105; réduction par voie humide, 110.	
<b>VI. — EMPLOI DE LA LOUPE ET DU MICROSCOPE.</b> .....	112
Théorie de la loupe, 113; théorie du microscope composé, 116; disposition et usage des microscopes, 119; éclairage, 120; emploi de la lumière polarisée, 121; supports, 123; préparation des objets, 124; examen des préparations, 125; emploi des réactifs chimiques, 126; des erreurs dues à la présence des corps étrangers, 127; de la mesure des dimensions réelles des objets et de l'emploi de la chambre claire, 129.	

## DEUXIÈME PARTIE

### RÉACTIFS.

<b>Réactifs.</b> .....	131
De la boîte à réactifs, 131; classification des réactifs, 132.	
<b>Dissolvants neutres.</b> .....	132
Eau distillée, 132; alcool, 135; éther, 136; sulfure de carbone, 137.	
<b>Acides.</b> .....	138
<i>Hydracides.</i> — Acide sulfhydrique, 138; acide chlorhydrique, 144; acide fluorhydrique, 149; acide fluosilicique, 150.	
<i>Oxacides.</i> — Acide sulfurique, 152; acide sulfureux, 156; acides hypochloreux et hypochlorique, 156; acide nitrique, 157; eau régale, 160; acides phosphoreux et phosphatique, 161; acide carbonique, 162; acide oxalique, 163; acide acétique, 163; acide tartrique, 164; acide borique vitreux, 164; acide silicique, 164.	
<b>Oxydes.</b> .....	165
<i>Oxydes hydratés.</i> — Ammoniacque, 165; potasse caustique, 167; soude	

caustique, 170; baryte caustique, 170; chaux caustique, 171; hydrate de bismuth, 172.

*Oxydes anhydres.* — Oxyde de plomb, 172; oxyde de plomb puce, 173; oxyde de mercure, 174; oxyde de cuivre, 175.

**Sels**..... 175

Sulphydrate d'ammoniaque, 175; sulfure de potassium, 176.

Chlorhydrate d'ammoniaque, 177; chlorure de baryum, 178; chlorure de calcium, 179; perchlorure de fer, 179; bichlorure de mercure, 181; protochlorure d'étain, 181; bichlorure d'étain, 182; bichlorure de platine, 182; chlorure de palladium, 183; chlorure d'or, 183.

Iodure de potassium, 184.

Fluorhydrate d'ammoniaque, 185; fluorure de calcium, 185.

Cyanure de potassium, 186; ferrocyanure de potassium, 188; ferricyanure de potassium, 188; sulfocyanure de potassium, 190.

Sulfate de potasse, 191; bisulfate de potasse, 192; sulfate de magnésie, 192; sulfate de chaux, 193; sulfate d'alumine, 193; sulfate de protoxyde de fer, 193; sulfate de cuivre, 194.

Hyposulfite de soude et hyposulfite d'ammoniaque, 195.

Nitrite de potasse, 196.

Nitrate de potasse, 197; nitrate de baryte, 197; nitrate de cobalt, 198; nitrate d'argent, 198; nitrate de protoxyde de mercure, 199; nitrate de plomb, 200; nitrate acide de bismuth, 200.

Phosphate d'ammoniaque, 201; phosphate de soude, 202; phosphate de soude et d'ammoniaque, 202.

Antimoniate de potasse, 203.

Carbonate d'ammoniaque, 204; carbonate de potasse, 204; carbonate de soude, 207; carbonate de baryte, 207; carbonate d'argent, 208.

Oxalate d'ammoniaque, 209.

Acétate de soude, 209; acétate de baryte, 210; acétate de protoxyde de fer, 210; acétate de plomb neutre, 211.

Succinate d'ammoniaque, 211.

Biborate de soude, 212.

Silicate de potasse, 212.

Chromate de potasse, 212; chromate de strontiane, 213.

Molybdate d'ammoniaque, 213.

**Substances diverses**..... 214

Chlore, 214; brome, 215; iode, 215.

Lames de zinc, de fer, de cuivre, 215.

Indigo, 216; infusion de noix de galles, 216; empois d'amidon, 216.

Papiers réactifs, 217.

## TROISIÈME PARTIE

## RÉACTIONS.

## I

## CARACTÈRES DES BASES.

A. — *Bases minérales.*

	Pages
Division des bases minérales en cinq groupes. . . . .	219
PREMIER GROUPE . . . . .	220
Or, 220; platine, 223; étain, 225; sels d'étain au minimum ou de protoxyde, 226; sels d'étain au maximum ou de bioxyde, 228; antimoine, 229; arsenic, 234.	
DEUXIÈME GROUPE . . . . .	237
Plomb, 237; argent, 241; mercure, 244; sels de mercure au minimum ou de protoxyde, 245; sels de mercure au maximum ou de bioxyde, 247; cadmium, 249; cuivre, 251; bismuth, 255.	
TROISIÈME GROUPE . . . . .	258
Nickel, 258; cobalt, 261; fer, 264; sels de fer au minimum ou de protoxyde, 265; sels de fer au maximum ou de sesquioxyde, 266; manganèse, 269; zinc, 272; aluminium, 275; chrome, 277.	
QUATRIÈME GROUPE . . . . .	281
Baryum, 281; strontium, 283; calcium, 284; magnésium, 286.	
CINQUIÈME GROUPE . . . . .	288
Potassium, 288; sodium, 290; ammonium, 291.	

B. — *Bases organiques.*

PREMIER GROUPE . . . . .	293
Aniline, 293; nicotine, 295.	
DEUXIÈME GROUPE . . . . .	297
Morphine, 297; narcotine, 299; strychnine, 301; brucine, 303; quinine, 304; cinchonine, 307.	

## II

## CARACTÈRES DES ACIDES.

A. — *Acides minéraux.*

PREMIER GROUPE . . . . .	309
Acide arsénieux, 309; acide arsénique, 311; acide chromique, 313; acide	

TABLE DES MATIÈRES.

697

	Pages
sulfurique, 314; acide phosphorique, 317; acide borique, 322; acide fluorhydrique, 324; acide carbonique, 326; acide silicique, 328.	
DEUXIÈME GROUPE.....	333
Acide sulfhydrique, 333; acide chlorhydrique, 335; acide bromhydrique, 337; acide iodhydrique, 338.	
TROISIÈME GROUPE.....	340
Acide nitrique, 340; acide chlorique, 343.	

B. — *Acides organiques.*

PREMIER GROUPE....	344
Acide cyanhydrique, 344; acide acétique, 346; acide formique, 348; acide benzoïque, 350.	
DEUXIÈME GROUPE.....	351
Acide oxalique, 351; acide tartrique, 354; acide citrique, 356; acide malique, 357.	

QUATRIÈME PARTIE

MÉTHODE GÉNÉRALE D'ANALYSE.

Principes de la méthode.....	359
------------------------------	-----

I

ESSAIS PRÉLIMINAIRES AU CHALUMEAU.

<b>Chalumeau</b> .....	361
Lampe, 363; flamme, 364; flamme d'oxydation, 366; flamme de réduction, 367; supports, 368.	
Instruments accessoires, 372.	
Réactifs, 372.	
<b>Règles générales pour les essais au chalumeau</b> . . . .	374
Essai dans un tube fermé par un bout, 375; essai dans un tube ouvert par les deux bouts, 376; essai sur le charbon, 376; coloration de la flamme, 380.	
Grillage, 382.	
Essai au borax, 384; essai au sel de phosphore, 383; essai à la soude, 392; essai au nitrate de cobalt, 396.	

## II

## ESSAIS PAR LA VOIE HUMIDE.

	Pages
<b>Dissolution et essais préliminaires</b> .....	397
Action de l'eau, 397; action de l'acide chlorhydrique, 399; action de l'acide nitrique et de l'eau régale, 400.	
Examen des corps insolubles dans l'eau et dans les acides, 402.	
Examen de la solution, 406.	
<b>Recherche des bases ou des métaux</b> .....	408
Emploi des réactifs généraux, 408; règles relatives à l'emploi des réactifs généraux, 414.	
Métaux du premier groupe.....	425
Métaux du deuxième groupe.....	443
Métaux du troisième groupe.....	455
Métaux du quatrième et du cinquième groupe...	475
<b>Recherche des acides</b> .....	483
Emploi des réactifs généraux, 483.	
Acides du premier groupe.....	489
Acides du deuxième groupe.....	494
Acides du troisième groupe.....	499

## CINQUIÈME PARTIE

## ANALYSES SPÉCIALES.

<b>I. — DÉTERMINATION D'UN SEL</b> .....	502
Sels solubles dans l'eau, 503; recherche de la base, 503; recherche de l'acide, 507.	
Sels insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides, 512; recherche de la base, 513; recherche de l'acide, 515.	
Sels insolubles dans l'eau et dans les acides, 517.	
<b>II. — ESSAI DES EAUX POTABLES ET ANALYSE DES EAUX MINÉRALES.</b>	520
Essai des eaux potables, 521; analyse des eaux minérales, 524.	
<b>III. — ANALYSE DES MÉLANGES GAZEUX</b> .....	531
Manière de recueillir et de transvaser les gaz, 531; classification des gaz, 536.	
<b>IV. — RECHERCHE TOXICOLOGIQUE DE L'ARSENIC</b> .....	547
Destruction de la matière organique, 549; emploi de l'appareil de	

## TABLE DES MATIÈRES.

699

	Pages
Marsh, 559; examen des taches et de l'anneau métallique, 561; essai de tous les réactifs, 563.	
V. — ANALYSE DES MATIÈRES VÉGÉTALES. . . . .	564
Extraction et analyse immédiate des matières végétales, 564; incinération, 565; emploi des dissolvants, 567; cristallisation et précipitation fractionnées, 572; distillation fractionnée, 572; saturation fractionnée, 575.	
Caractères de quelques principes végétaux, 577; cellulose, 577; matière amylacée, 578; gommes, 580; sucre, 582; glucose, 584.	
Recherche des alcalis organiques dans les cas d'empoisonnement, 585.	
Essai du sulfate de quinine, 591.	
Essais des farines et du pain, 595.	
Essai des huiles grasses, 616.	
VI. — ANALYSE DES MATIÈRES ANIMALES. . . . .	626
Caractères des principales substances animales, 626; matières albuminoïdes, 626; acide urique et urates, 629; acide hippurique, 631; acide lactique, 632; bile, 633; urée, 635; créatine et créatinine, 633; cystine, 639; xanthine, 640.	
Marche de l'analyse qualitative des sécrétions animales, 641.	
Analyse qualitative de l'urine, 646.	
Analyse des calculs et des concrétions animales, 654.	
Essai des taches de sang, 658.	

## APPENDICE.

ANALYSE SPECTROMÉTRIQUE. . . . .	671
----------------------------------	-----

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.



ANCIENNE LIBRAIRIE CROCHARD, 1804.



PUBLICATIONS

DE

VICTOR MASSON ET FILS



MÉDECINE ET SCIENCES



PARIS

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE

15 Décembre 1861

Tous les ouvrages portés dans ce Catalogue sont expédiés par la poste, dans les départements et en Algérie, *franco* et sans augmentation sur les prix désignés. — Joindre à la demande des *timbres-poste* ou un *mandat* sur Paris.

VICTOR MASSON ET FILS se chargent de faire venir, dans les 15 jours de la commande, soit d'Allemagne, soit d'Angleterre, les ouvrages de toute nature publiés dans ces pays.

Par une décision en date du 28 octobre 1858, VICTOR MASSON ET FILS ont été nommés commissionnaires de la Société impériale des naturalistes de Moscou. On peut déposer à leur librairie ou chez leurs agents tout ce que l'on désire adresser à cette Société.



#### AGENTS DE VICTOR MASSON ET FILS

CHEZ LESQUELS ON EST INVITÉ A DÉPOSER TOUT CE QU'ON DÉSIRE LEUR ADRESSER.

##### A LEIPZIG ,

M. FRANZ WAGNER, *Poststrasse*.

##### A LONDRES ,

MM. WILLIAMS ET NORGATE, *Henrietta Street, Covent Garden*.

##### A NEW-YORK ,

M. H. BAILLIÈRE, 290, *Broadway*.



On trouvera chez M. FRANZ WAGNER le Catalogue avec le prix en Thalers, et un assortiment des publications de VICTOR MASSON ET FILS.

# PUBLICATIONS

DE

## VICTOR MASSON ET FILS



- AGASSIZ.** — **Système glaciaire**, ou Recherches sur les glaciers, leur mécanisme, leur ancienne extension, et le rôle qu'ils ont joué dans l'histoire de la terre. Paris, 1847, 1 vol. grand in-8, avec un atlas de 3 cartes et 9 planches en partie coloriées..... 50 fr.
- ALIBERT (C.).** — **Des eaux minérales dans leurs rapports avec l'économie publique**, la médecine et la législation. Paris, 1852, in-8..... 1 fr. 50
- ANDRAL.** — **Clinique médicale**, ou Choix d'observations recueillies à l'hôpital de la Charité; 4<sup>e</sup> édition, revue, corrigée et augmentée. Paris, 1840, 5 volumes in-8..... 40 fr.
- ANDRAL.** — **Essai d'hématologie pathologique**. Paris, 1843, in-8..... 4 fr.

**Annales de chimie et de physique.**

**Annales des sciences naturelles.**

**Annales d'oculistique.**

**Annales médico-psychologiques.**

**Archives cliniques des maladies mentales.**

Pour ces cinq recueils, voyez *Publications périodiques*, pages 27 et suivantes.

**AUDOUIN (V.) ET MILNE-EDWARDS.** — **Recherches pour servir à l'histoire naturelle du littoral de la France**, ou Recueil de mémoires sur l'anatomie, la physiologie, la classification et les mœurs des animaux de nos côtes. 2 volumes grand in-8, ornés de planches gravées et coloriées avec le plus grand soin.

Tome I. Introduction, avec 6 cartes..... 17 fr.

Tome II. Annelides, avec 18 planches..... 17 fr.

**AUVERT (ALEX.).** — **Selecta Praxis medico-chirurgicæ quam Mosquæ exercet**; typis et figuris expressa Parisiis, moderante *Amb. Tardieu*. 2<sup>e</sup> édition. Paris, 1856, 2 vol. gr. in-folio, cartonnés. 500 fr.  
*Les mêmes*, reliés en demi-marquin, tranche supérieure dorée. 540 fr.

Cette magnifique clinique iconographique du docteur *Alex. Auvert*, de Moscou, comprend 120 planches grand in-folio demi-colombier, gravées en taille-douce, tirées en couleur et retouchées au pinceau.

Chaque sujet est accompagné d'un texte explicatif imprimé dans le même format et placé en regard de la planche.

- BAILLON.** — **Étude générale du groupe des Euphorbiacées.**  
Recherche des types. — Organographie. — Organogénie. — Distribution géographique. — Affinités. — Classification. — Description des genres. Paris, 1858, 1 vol. grand in-8 avec atlas cartonné. . . . . 36 fr.
- BAILLON.** — **Monographie des Buxacés et des Stylocarées.**  
Paris, 1859, 1 vol. grand in-8, avec 3 planches gravées. . . . . 5 fr.
- BASSET (N.).** — **Traité théorique et pratique de la fermentation,** considérée dans ses rapports généraux avec les sciences naturelles et l'industrie. Paris, 1858, 1 vol. gr. in-18. . . . . 7 fr.
- BATAILLE (CH.).** — **Nouvelles Recherches sur la phonation.**  
Paris, 1860, 1 vol. in-8 avec 7 planches . . . . . 4 fr.
- BAUDRIMONT ET G. S. MARTIN SAINT-ANGE.** — **Du développement du fœtus,** mémoire présenté à l'Académie des sciences. Paris, 1850. Beau volume in-4, avec 18 planches gravées en taille-douce et magnifiquement coloriées. Prix, cartonné. . . . . 18 fr.
- BERTHERAND (A.).** — **Campagne d'Italie de 1859.** Lettres médico-chirurgicales écrites du grand quartier général de l'armée. Paris, 1860, 1 vol. in-18. . . . . 3 fr. 50
- BERTILLON (A.).** — **Conclusions statistiques contre les détracteurs de la vaccine,** ou Essai sur la durée comparative de la vie humaine au XVIII<sup>e</sup> et au XIX<sup>e</sup> siècle; précédées d'une introduction sur l'application de la méthode statistique à l'étude de l'homme. Paris, 1857, 1 vol. gr. in-18. . . . . 4 fr.
- BEUDANT.** Voyez **Cours élémentaire d'histoire naturelle,** p. 8.
- BICHAT.** — **Recherches physiologiques sur la vie et la mort,** suivies de notes par M. le docteur CERISE, 4<sup>e</sup> édition. Paris, 1 vol. grand in-18. . . . . 3 fr.
- BLANCHARD (ÉMILE).** — **Organisation du règne animal** publiée par livraisons grand in-4, contenant chacune deux planches magnifiquement gravées et une feuille et demie de texte. Prix de chaque livraison: 6 fr.  
34 livraisons sont en vente.
- BOINET.** — **Iodothérapie ou De l'emploi médico-chirurgical** de l'iode et de ses composés, et particulièrement des injections iodées. Paris, 1855, 1 vol. in-8 . . . . . 9 fr.
- BOITEL.** — **Mise en valeur des terres pauvres par le pin maritime,** culture et exploitation de cette essence en Gascogne et en Sologne; 2<sup>e</sup> édition. Paris, 1857, 1 vol. grand in-8, avec une planche et vignettes dans le texte . . . . . 3 fr.
- BONAMY, BROCA ET BEAU.** — **Atlas d'anatomie descriptive du corps humain,** ouvrage pouvant servir d'atlas à tous les traités d'anatomie.

L'Anatomie descriptive du corps humain est publiée par livraisons de 4 planches in-8 jésus dessinées d'après nature et lithographiées avec un texte explicatif et raisonné en regard de chaque planche.

Prix de chaque livraison : Avec planches noires..... 2 fr.  
— Avec planches coloriées..... 4 fr.

Chaque partie de l'ouvrage est vendue séparément, savoir :

1<sup>o</sup> APPAREIL DE LA LOCOMOTION. Complet en 84 planches dont 2 sont doubles.

	Prix broché.	Avec demi-reliure.
Figures noires. ....	44 fr.	47 fr.
— coloriées.....	88	92

2<sup>o</sup> APPAREIL DE LA CIRCULATION. Complet en 64 planches.

Figures noires.....	32 fr.	35 fr.
— coloriées.....	64	68

3<sup>o</sup> APPAREILS DE LA DIGESTION, DE LA RESPIRATION, GÉNITO-URINAIRE. Première partie, comprenant les appareils de la digestion et ses annexes, l'appareil surrénal et le rein. 50 planches.

	Prix broché.	Avec demi-reliure.
Figures noires.....	25 fr.	28 fr.
— coloriées.....	50	54

**BORSIERI (J. B.), DE KANILFELD. — Instituts de médecine pratique.** Des Fièvres et des Maladies exanthématiques fébriles, traduits par le docteur P. E. CHAUFFARD. Paris, 1855, 2 vol. grand in-8..... 16 fr.

**BOUQUET (J. P.). — Histoire chimique des eaux minérales et thermales** de Vichy, Cusset, Vaisse, Hauterive et Saint-Yorre ; analyses chimiques des eaux minérales de Médague, Châteldon, Brugheas et Seuillet. Paris, 1855, 1 vol. in-8 avec 2 cartes et 1 planche..... 7 fr. 50

**BOUTEILLER (JULES). — Table analytique générale** des matières contenues dans les Bulletins de la Société anatomique de Paris pour les trente premières années (1826-1855), suivie d'une table alphabétique des membres de la Société et des présentateurs de pièces ou observations mentionnées dans la première série des *Bulletins*. Paris, 1857, 1 vol. in-8. 7 fr.

**BOUTIGNY (d'Évreux). — Études sur les corps à l'état sphéroïdal ;** nouvelle branche de physique. 3<sup>e</sup> édition. Paris, 1857, 1 vol. in-8, avec 26 figures intercalées dans le texte..... 7 fr.

**BOUTRON ET F. BOUDET. — Hydrotimétrie.** Nouvelle méthode pour déterminer les proportions des matières en dissolution dans les eaux de sources et de rivières. Paris, 1860, grand in-8..... 2 fr. 50

**BRIQUET (P.). — Recherches expérimentales sur les propriétés du quinquina et de ses composés,** ouvrage couronné par l'Académie des sciences. 2<sup>e</sup> édition, Paris, 1855, 1 vol. in-8..... 8 fr.

**BRIQUET (P.) ET MIGNOT (A.). — Traité pratique et analytique du choléra-morbus.** Paris, 1850, 1 vol. in-8..... 7 fr.

**BROCA (P.). — De l'étranglement dans les hernies abdominales et des affections qui peuvent le simuler.** 2<sup>e</sup> édition. Paris, 1857, 1 vol. in-8..... 5 fr.

- BROWN-SÉQUARD.** — **Journal de la physiologie.**  
**Bulletin de l'Académie de médecine de Belgique.**  
**Bulletin de la Société anatomique de Paris.**  
**Bulletin de la Société de chirurgie de Paris.**  
**Bulletin de la Société impériale zoologique d'acclimatation.**  
**Bulletin de la Société d'anthropologie.**

Pour ces six recueils, voyez aux *Publications périodiques*, pages 29 et suiv.

**BUEK.** — **Index Candolleanus.** (Voy: DE CANDOLLE.)

**BUNSEN (ROBERT).** — **Méthodes gazométriques.** Traduit de l'allemand, sous les yeux de l'auteur et avec son concours, par M. TH. SCHNEIDER. Paris, 1858. 1 vol. in-8 avec 60 gravures intercalées dans le texte. 8 fr.

**BURDEL.** — **Des fièvres paludéennes,** Recherches sur leur véritable cause, suivies d'études physiologiques et médicales sur la Sologne. Paris, 1858, 1 vol. grand in-18..... 3 fr. 50

**CABANIS.** — **Rapports du physique et du moral de l'homme,** nouvelle édition publiée par le docteur CERISE. 1855, 2 vol. in-18. 6 fr.

**Cahiers d'histoire naturelle,** par MM. MILNE-EDWARDS et ACHILLE COMTE. Ouvrage adopté par le Conseil de l'instruction publique; nouvelle édition mise en concordance avec le programme du 22 avril 1852, pour l'enseignement des sciences dans les lycées. 3 vol. in-12.

**Zoologie,** avec 15 planches..... 2 fr.

**Botanique,** avec 9 planches..... 2 fr.

**Géologie,** avec 10 cartes gravées sur acier..... 2 fr.

**CARRIÈRE.** — **Les Cures de petit-lait et de raisin,** en Allemagne et en Suisse, dans le traitement des principales maladies chroniques et particulièrement de la phthisie pulmonaire. Paris, 1860, 1 vol. in-8. 4 fr. 50

**CHASSAIGNAC.** — **Traité clinique et pratique des opérations chirurgicales** ou Traité de thérapeutique chirurgicale. Paris, 1861-1862, 3 vol. grand in-8, avec figures dans le texte.

En vente, tome I<sup>er</sup>..... 14 fr

**CHASSAIGNAC.** — **Traité pratique de la suppuration et du drainage chirurgical.** Paris, 1859. 2 vol. grand in-8..... 18 fr.

**CHENU.** — **Manuel de Conchyliologie et de Paléontologie conchyliologique.** Tome I<sup>er</sup>; 1 vol. in-8 avec 3,707 figures dans le texte, dont plusieurs coloriées..... 25 fr.

L'ouvrage se composera de deux volumes. Le tome II est sous presse.

**CHOMEL (A. F.).** — **Éléments de pathologie générale,** 4<sup>e</sup> édition, revue et augmentée. Paris, 1856, 1 vol. grand in-8..... 9 fr.

**CHOMEL (A. F.).** — **Des dyspepsies.** Paris, 1857, 1 vol. in-8. 6 fr.

**CHURCHILL (J. F.). — De la cause immédiate de la phthisie pulmonaire et des maladies tuberculeuses et de leur traitement spécifique par les hypophosphites.** 2<sup>e</sup> édition. Paris, 1861, 1 vol. in-8. *Sous presse.*

**CLAVEL.** — **Traité d'éducation physique et morale**, accompagné de plans d'ensemble indiquant la disposition principale des établissements d'instruction publique, par E. MULLER, ingénieur civil. Paris, 1855, 2 vol. grand in-18, avec 2 cartes..... 6 fr.

**CLOQUET (H.). — Atlas d'anatomie**, comprenant 241 planches gravées en taille-douce, 5 vol. in-4.

Parties.	Planches.	Prix.
1 <sup>re</sup> Ostéologie et Syndesmologie.....	66	9 fr
2 <sup>e</sup> Myologie.....	36	5 fr.
3 <sup>e</sup> Névrologie.....	36	5 fr.
4 <sup>e</sup> Angéiologie.....	60	9 fr.
5 <sup>e</sup> Splanchnologie et Embryologie.....	43	7 fr.
Prix de l'ouvrage complet.....	241	35 fr.

**COMTE (A.). — Introduction au règne végétal** de A. L. DE JUSSIEU, disposée en tableau méthodique; une feuille gr. colombier.... 1 fr. 25

**COMTE (A.) — Le Règne animal**, disposé en tableaux méthodiques. Quatre-vingt-onze tableaux, sur grand colombier, représentant environ cinq mille figures d'animaux..... 114 fr.

**COMTE (ACHILLE). — Structure et physiologie de l'homme**, démontrées à l'aide de figures coloriées, découpées et superposées; 8<sup>e</sup> édition. Paris, 1861, 1 vol. grand in-18, avec atlas de 8 planches gravées en taille-douce et figures dans le texte..... 4 fr. 50

**CORVISART (L.). — Sur une fonction peu connue du pancréas, la digestion des aliments azotés.** Expériences parallèles sur la digestion gastrique et intestinale; inductions cliniques... 3 fr. 50

**COSSON (E.) ET GERMAIN (E.). — Flore des environs de Paris**, ou Description des plantes qui croissent spontanément dans cette région et de celles qui y sont généralement cultivées, accompagnée de tableaux synoptiques et d'une carte des environs de Paris. 2<sup>e</sup> édition, 1861, 1 très-fort vol. in-8..... 15 fr.

**COSSON (E.) ET GERMAIN (E.). — Atlas de la Flore des environs de Paris**, ou Illustrations de la plupart des espèces litigieuses de cette région, accompagnées d'un texte explicatif. Paris, 1845, 1 vol. grand in-18, cartonné, contenant 42 pl. grav. en taille-douce..... 9 fr.

**COSSON (E.) ET GERMAIN (E.). — Synopsis de la Flore des**

**environs de Paris**, destiné aux herborisations, contenant la description des familles et des genres, celle des espèces et des variétés sous la forme analytique, avec leur synonymie et leurs noms français, l'indication des propriétés des plantes employées en médecine, dans l'industrie ou dans l'économie domestique et une table des noms vulgaires. 2<sup>e</sup> édition, Paris, 1859, 1 vol. in-18..... 4 fr.

**COSTE.** — **Histoire générale et particulière du développement des corps organisés**, publiée sous les auspices du Ministre de l'instruction publique. Paris, 1848-1860, 3 volumes in-4, avec 50 planches grand in-plano, gravées en taille-douce, imprimées en couleur et accompagnées de contre-épreuves portant la lettre. Prix de la livraison : 52 fr.

4 livraisons sont en vente, texte et planches.

**Cours élémentaire d'histoire naturelle**, adopté par le Conseil supérieur de l'instruction publique et approuvé par Mgr. l'Archevêque de Paris. 3 vol. gr. in-18.

**Zoologie**, par M. MILNE-EDWARDS, 8<sup>e</sup> édition, 1858, avec 473 fig. 6 fr.

**Botanique**, par M. A. DE JUSSIEU, 8<sup>e</sup> édition, 1858, avec 812 fig. 6 fr.

**Minéralogie et Géologie**, par M. BEUDANT, 8<sup>e</sup> édition, 1857, avec figures ..... 6 fr.

**Géologie**, séparément. 1 vol. .... 4 fr.

**CUVIER.** — **Lettres de Georges Cuvier sur la politique et sur l'histoire naturelle**, écrites en allemand, à son ami Pfaff, de 1788 à 1792; publiées pour la première fois en français. Traduction du docteur MARCHANT. Paris, 1858, 1 vol. grand in-18, avec 1 planche. 3 fr. 50

**CUVIER (GEORGES).** — **Le Règne animal** distribué d'après son organisation. 2<sup>e</sup> édit., Paris, 1829-1830, 5 vol. in-8..... 36 fr.

**CUVIER (GEORGES).** — **Le Règne animal** distribué d'après son organisation, pour servir de base à l'Histoire naturelle des animaux et d'introduction à l'Anatomie comparée; nouvelle édition, accompagnée de planches gravées, représentant les types de tous les genres, les caractères distinctifs des divers groupes, et les modifications de structure sur lesquelles repose cette classification, publiée par une réunion de professeurs; 11 volumes de texte, et 11 atlas formant un ensemble de 993 planches, dont 13 sont doubles, dessinées d'après nature et gravées en taille-douce.

#### PRIX DE L'OUVRAGE COMPLET :

Les 11 tomes du texte, brochés en 10 volumes, les 993 planches et leurs explications réunies en 39 étuis :

Avec planches en noir.....	590 fr.
Avec les planches coloriées.....	1,310 fr.

Prix d'une demi-reliure de luxe en 10 volumes de texte et 10 atlas montés sur onglets, ensemble 20 volumes, dos et coins en maroquin, tranche supérieure dorée..... 170 fr.

Chaque division du *Règne animal* est vendue séparément comme suit :

INDICATION DE CHAQUE DIVISION.	NOMBRE de planches.	PRIX	
		en couleur.	en noir.
Les MAMMIFÈRES et les RACES HUMAINES, avec Atlas, par MILNE-EDWARDS, LAURILLARD et ROULIN...	121	fr. 155	fr. 70
Les OISEAUX, avec Atlas, par A. d'ORBIGNY.....	102	135	60
Les REPTILES, avec Atlas, par DUVERNOY.....	46	65	30
Les POISSONS, avec Atlas, par VALENCIENNES.....	122	160	72
Les MOLLUSQUES, avec Atlas, par DESHAYES.....	152	195	88
Les INSECTES, avec Atlas, par AUDOUIN, BLANCHARD, DOYÈRE et MILNE-EDWARDS.....	202	275	124
Les ARACHNIDES, avec Atlas, par DUGÈS et MILNE-EDWARDS.....	31	45	20
Les CRUSTACÉS, avec Atlas, par MILNE-EDWARDS....	87	115	52
Les ANNÉLIDES, avec Atlas, par MILNE-EDWARDS et DE QUATREFAGES.....	30	40	18
Les ZOOPHYTES, avec Atlas, par MILNE-EDWARDS et BLANCHARD.....	100	125	56

**CUZENT (G.). — O-Taïti.** 1 vol. gr. in-8, avec cartes et plans.. 4 fr.

**DE CANDOLLE (A.). — Géographie botanique raisonnée.**

Paris, 1855, 1 tome grand in-8 de 1,300 pages, divisé en 2 volumes compactes, avec 2 cartes coloriées..... 25 fr.

**DE CANDOLLE. — Prodromus systematis naturalis regni vegetabilis, sive Enumeratio contracta ordinum, generum, specierumque plantarum hucusque cognitarum.** Paris, 1824-1857, in-8.

— En vente, les tomes I à XIV..... 200 fr.

Chacun des tomes I à VII se vend séparément..... 13 fr.

Chaque partie du tome VII séparément..... 8 fr.

Chacun des volumes depuis le tome VIII se vend..... 16 fr.

Le tome XIII a une deuxième partie vendue..... 12 fr.

**DE CANDOLLE. — Index Candolleanus,** par BUEK, contenant la table des genres, espèces et synonymes des vol. I à XIII inclusivement du *Prodromus*. 2 vol. in-8..... 30 fr.

**DELABARRE. — Des accidents de la dentition chez les enfants en bas âge, et des moyens de les combattre.** Paris, 1851, 1 vol. in-8, avec fig. dans le texte... 3 fr.

- DELASIAUVE.** — **Traité de l'épilepsie.** — HISTOIRE. — TRAITEMENT. — MÉDECINE LÉGALE. Paris, 1854, 1 vol. in-8..... 7 fr. 50  
Voir aux Recueils périodiques.
- DELAUNAY.** — **Cours élémentaire de mécanique.** 5<sup>e</sup> édit. Paris, 1862, 1 vol. grand in-18, avec 548 fig. dans le texte..... 8 fr.
- DELAUNAY.** — **Cours élémentaire d'astronomie,** concordant avec tous les articles du nouveau Programme officiel pour l'enseignement de la COSMOGRAPHIE dans les lycées. 3<sup>e</sup> édition. Paris, 1860, 1 vol. grand in-18, avec 389 figures dans le texte..... 7 fr. 50
- DELAUNAY.** — **Traité de mécanique rationnelle,** contenant les éléments de mécanique exigés pour l'admission à l'École polytechnique et toute la partie théorique du cours de mécanique et machines de cette école. 3<sup>e</sup> édition. Paris, 1862, 1 vol. in-8, avec 127 figures dans le texte..... 8 fr.
- DELAUNAY.** — **Trattato elementario d'astronomia atto all' insegnamento** della Cosmografia; unica versione italiana autorizzata, diretta dall' autore. Paris, 1855, 1 vol. in-18, avec 389 figures.... 8 fr.
- DELILOUX DE SAVIGNAC.** — **Principes de la doctrine et de la méthode en médecine.** Introduction à l'étude de la pathologie et de la thérapeutique. 1 vol. in-8. Paris, 1861. Prix..... 10 fr.
- DEMARQUAY (M.).** — **Traité des tumeurs de l'orbite.** Paris, 1860, 1 vol. in-8..... 7 fr.
- DES ÉTANGS.** — **Du Suicide politique en France,** depuis 1789 jusqu'à nos jours. Paris, 1860, 1 vol. in-8..... 7 fr. 50
- DESHAYES (V.).** — **Atlas de conchyliologie,** avec texte explicatif. Paris, 1858, atlas grand in-8 de 130 planches. Prix avec figures en noir..... 90 fr.  
*Le même,* fig. coloriées..... 200 fr.
- DEVERGIE (A.).** — **Traité pratique des maladies de la peau,** 2<sup>e</sup> édit. augmentée. Paris, 1857, 1 beau vol. in-8, avec planches gravées et coloriées représentant 30 types de maladies..... 14 fr.
- Dictionnaire général de médecine et de chirurgie vétérinaires et des sciences qui s'y rattachent,** par MM. LECOQ, REY, TISSERANT et TABOURIN, professeurs à l'École impériale vétérinaire de Lyon. — Ouvrage adopté par les écoles vétérinaires de France. Paris, 1850, 1 fort volume grand in-8 à 2 colonnes..... 15 fr.
- DIDAY (F.).** — **De la syphilis** des nouveau-nés et des enfants à la mamelle. Paris, 1854, 1 vol. in-8..... 7 fr.
- DIEU (S.).** — **Traité de matière médicale et de thérapeutique**

précédé de considérations générales sur la zoologie, et suivi de l'Histoire des eaux naturelles. Paris, 1847-1854, 4 vol. in-8..... 16 fr.

**DINAN.** — **Constructions des formules de transport pour l'exécution des terrassements.** Paris, 1859, 1 vol. in-8... 3 fr.

**D'ORBIGNY (ALCIDE).** — **Cours élémentaire de paléontologie et de géologie stratigraphiques.** Paris, 1852, 2 tomes publiés en 3 volumes, avec 1,046 gravures dans le texte et accompagnés d'un atlas de 17 tableaux; cartonné..... 15 fr.

**D'ORBIGNY (ALCIDE).** — **Prodrome de paléontologie stratigraphique universelle,** faisant suite au Cours élémentaire de paléontologie et de géologie stratigraphiques. 3 vol. gr. in-18 jésus..... 12 fr.

**D'ORBIGNY (ALCIDE).** — **Paléontologie française.** Description de tous les animaux mollusques et rayonnés fossiles de France, avec des figures de toutes les espèces, lithographiées d'après nature.

— **TERRAIN CRÉTACÉ** publié en 260 livraisons à 1 fr. 25, et comprenant : CÉPHALOPODES, GASTÉROPODES, LAMELLIBRANCHES, BRACHIOPODES, BRYOZOAIRES, ECHINOÏDES IRRÉGULIERS. Paris, 1840-1860, 6 vol. in-8 de texte et 1,018 planches en 6 atlas cartonnés..... 325 fr.

— **TERRAIN JURASSIQUE** publié en 110 livraisons à 1 fr. 25 et comprenant : CÉPHALOPODES, GASTÉROPODES. Paris, 1842-1860, 2 vol. in-8 de texte et 432 planches en 2 atlas cartonnés..... 140 fr.

Cette publication, interrompue par la mort de l'auteur, est reprise, et sera continuée jusqu'à son entier achèvement par une réunion de paléontologistes, sous la direction d'un comité spécial, composé de membres de la Société géologique de France.

Cette suite paraîtra par livraisons de douze planches avec le texte correspondant. Les planches comprendront chacune un plus grand nombre de sujets que dans l'ancienne publication.

Prix de la livraison. . . . . 6 fr.

En vente, les livraisons I à III, suite du TERRAIN CRÉTACÉ.

**DORVILLE.** — **Monographie de la pile électrique,** ses dispositions actuelles, ses applications diverses et ses perfectionnements les plus récents. Paris, 1857, in-8..... 1 fr. 25

**DRION (CH.) ET M. FERNET.** — **Traité de physique élémentaire,** suivi de problèmes. 2<sup>e</sup> édition. Paris, 1862, 1 vol. grand in-18, avec 673 figures dans le texte..... 7 fr.

**DU BREUIL (A.).** — **Instruction sur la conduite des arbres fruitiers.** Greffe, — taille, — restauration des arbres mal taillés ou épuisés par la vieillesse, — culture, — récolte et conservation des fruits. 4<sup>e</sup> édition. Paris, 1861, 1 vol. grand in-18, avec 191 fig..... 2 fr. 50

**DU BREUIL (A.).** — **Cours élémentaire théorique et pratique d'arboriculture,** 5<sup>e</sup> édition. Paris, 1861, 1 vol. grand in-18, publié

- en 2 parties, avec 5 vignettes gravées sur acier, environ 900 figures intercalées dans le texte et de nombreux tableaux..... 12 fr.
- DU BREUIL (A.). — Manuel d'arboriculture des Ingénieurs.** Plantations d'alignement forestières et d'ornement, boisement des dunes, des talus, haies vives, des parcelles excédantes des chemins de fer. 1 vol. in-18 avec figures dans le texte..... 3 fr. 50
- EDWARDS (MILNE-). — Notions d'anatomie et de physiologie,** servant d'introduction à la Zoologie. 2<sup>e</sup> édit. Paris, 1840, 1 vol. in-8, avec 70 figures intercalées dans le texte..... 4 fr.
- EDWARDS (MILNE-). — Cours élémentaire d'histoire naturelle,** Zoologie. 8<sup>e</sup> édition. Paris, 1858, 1 vol. in-18 avec 473 figures. 6 fr.
- EDWARDS (MILNE-). — Éléments de zoologie. — ANIMAUX SANS VERTÈBRES.** 2<sup>e</sup> édit. 1 vol. in-8, avec 422 fig. dans le texte..... 4 fr. 50
- EDWARDS (MILNE-). — Introduction à la zoologie générale,** ou Considérations sur les tendances de la nature dans la constitution du règne animal. Première partie. 1 vol. grand in-18..... 2 fr. 25
- EDWARDS (MILNE-). — Notions préliminaires de zoologie.** 1 vol. grand in-18, avec 352 figures..... 3 fr.
- EDWARDS (MILNE-). — Leçons sur la physiologie et l'anatomie comparée de l'homme et des animaux.**  
L'ouvrage comprendra environ dix volumes grand in-8.  
En vente : le tome premier, *Introduction, Sang et généralités sur la Respiration*; le tome deuxième, *Organes de la respiration*; les tomes troisième et quatrième, *Circulation du sang et Transsudation*; le tome cinquième, *Digestion et Absorption*, le tome sixième, *Appareil digestif*..... 54 fr.  
Le complément de l'ouvrage sera publié par demi-volumes de 6 mois en 6 mois.
- ETTINGSHAUSEN (CONSTANTIN D') ET ALOIS POKORNY. — Phylotya plantarum austriacarum.** L'Impression naturelle appliquée à la représentation des plantes vasculaires et particulièrement à celle de leur nervation. 500 planches in-folio et 30 planches in-4. Imprimé aux frais de l'État par l'Imprimerie impériale et royale d'Autriche. Vienne, 1856, 5 vol. in-folio et 1 vol. in-4..... 700 fr.
- FIGUIER (L.). — Découvertes scientifiques modernes** (Exposition et histoire des). 5<sup>e</sup> édition. Paris, 1858, 4 volumes grand in-18 avec figures..... 14 fr.
- OLLIN. — Traité élémentaire de pathologie externe.** Paris, 1861, 3 vol. grand in-8 avec figures dans le texte.  
En vente, le tome 1, 800 pages, 80 figures..... 10 fr.

- FONTERET (A. L.). — Hygiène physique et morale de l'ouvrier** dans les grandes villes en général, et dans la ville de Lyon en particulier. Paris, 1858, 1 vol. grand in-18..... 3 fr.
- FORGET (A. M.). — Des anomalies dentaires** et de leur influence sur la production des maladies des os maxillaires. 1 vol. in-4, avec 6 planches..... 7 fr. 50
- FORGET. — Étude histologique** d'une tumeur fibreuse non décrite de la mâchoire inférieure. 1861, in-4 avec une planche..... 1 fr. 50
- GAUTIER (A.). — Introduction philosophique** à l'étude de la géologie. Paris, 1853, 1 vol. in-8..... 5 fr. 50
- GAVARRET. — Physique médicale.** DE LA CHALEUR produite par les êtres vivants. Paris, 1855, 1 vol. gr. in-18, avec figures dans le texte. 6 fr.
- GAVARRET. — Traité d'électricité.** Paris, 1857-1858, 2 vol. in-18 avec 448 figures..... 16 fr.
- GAVARRET. — Télégraphie électrique.** 1 vol. in-18, avec 100 fig. dans le texte Paris, 1861 ..... 7 fr.
- Gazette hebdomadaire de médecine et de chirurgie.**

Voyez page 30.

- GEOFFROY-SAINT-HILARE (ISIDORE). — Histoire naturelle générale des règnes organiques,** principalement étudiée chez l'homme et les animaux. Paris, 1854-1860, 5 vol. grand in-8.... 40 fr.  
En vente : tomes I et II, et tome III, 1<sup>re</sup> partie..... 20 fr.
- GEOFFROY-SAINT-HILAIRE (Is.). — Lettres sur les substances alimentaires, et particulièrement sur la viande du cheval.** Paris, 1856, 1 vol. grand in-18..... 1 fr.
- GERHARDT (C.) ET CHANCEL. — Précis d'analyse chimique qualitative.** Ouvrage contenant : la préparation et l'usage des réactifs, les caractères des acides et des bases. — Les essais au chalumeau. — La marche de l'analyse qualitative, la détermination des sels, l'analyse des mélanges gazeux, l'analyse immédiate des matières végétales et animales, la recherche des poisons, etc., à l'usage des Médecins, des Pharmaciens des Aspirants aux grades universitaires et des Élèves des laboratoires de chimie. 2<sup>e</sup> édition. 1862. 1 vol. grand in-18, avec figures dans le texte.  
7 fr. 50
- GERHARDT (C.) ET CHANCEL. — Précis d'analyse chimique quantitative,** ouvrage contenant : la description des appareils et des opérations générales de l'analyse quantitative, les méthodes de dosage et de séparation des acides et des bases, l'analyse par les liqueurs titrées, l'analyse organique, l'analyse des gaz, l'analyse des eaux minérales, des tendres, des terres arables, l'exposition du calcul des analyses, à l'usage des Médecins, des Pharmaciens, des Aspirants aux grades universitaires

- et des Élèves de laboratoire de chimie. Paris, 1859, 1 vol. grand in-18 avec figures..... 7 fr. 50
- GERMAIN DE SAINT-PIERRE (E.). — Guide du botaniste,** ou Conseils pratiques sur les excursions botaniques; sur la récolte, la préparation, le classement des plantes et la conservation des herbiers; accompagné d'un *Traité élémentaire des propriétés et usages économiques des plantes* qui croissent spontanément en France et de celles qui y sont généralement cultivées, et suivi d'un *Dictionnaire des mots techniques* français et latins employés dans les ouvrages de botanique. 1 vol. grand in-18, publié en deux parties. Paris, 1851..... 7 fr. 50
- GERMAIN DE SAINT-PIERRE (E.). — Dictionnaire des mots techniques** français et latins employés dans les ouvrages de botanique. 1 vol. grand in-18. Paris, 1851..... 4 fr. 50
- GIRARD DE CAILLEUX. — Spécimen du budget d'un asile d'aliénés** et possibilité de couvrir la subvention départementale au moyen d'un excédant équivalent de recette. Paris, 1855, 1 vol. in-4, cartonné avec tableaux..... 8 fr.
- GIRARDIN. — Leçons élémentaires de chimie appliquée aux arts.** 4<sup>e</sup> édition entièrement refondue. 2 vol. in-8,  
En vente : **CHIMIE INORGANIQUE.** Paris, 1860, 1 fort volume in-8 avec 320 figures dans le texte..... 15 fr.  
**CHIMIE ORGANIQUE.** 1 vol. in-8 avec figures et échantillons dans le texte..... 15 fr.  
Chaque volume est vendu séparément.
- GIRARDIN ET DU BREUIL. — Cours élémentaire d'agriculture.** La deuxième édition est sous presse. Elle formera 2 vol. in-18, avec figures dans le texte.
- GODARD. — Recherches tératologiques sur l'appareil sémi-nal de l'homme.** 1860, 1 vol. gr. in-8, avec 14 planches... 6 fr. 50
- GOLDING (BIRD). — De l'urine et des dépôts urinaires,** considérés sous le rapport de l'analyse chimique, de la physiologie, de la pathologie et des indications thérapeutiques. Traduit et annoté par le docteur O'Rorke. Paris, 1861, 1 vol. in-8, avec figures dans le texte. 8 fr.
- GOUREAU (C.). — Les Insectes nuisibles aux arbres fruitiers, aux plantes potagères, aux céréales et aux plantes fourragères.** 1 vol. in-8, Paris, 1861..... 5 fr.
- GRIMAUD DE CAUX ET MARTIN DE SAINT-ANGE. — Histoire de la génération** de l'homme, précédée de l'étude comparative de cette fonction dans les divisions principales du règne animal. Paris, 1 vol. in-4, avec un magnifique atlas de 12 planches gravées en taille-douce.. 9 fr.  
— *Le même,* avec planches coloriées..... 18 fr.

- GRISOLLE.** — **Traité élémentaire et pratique de pathologie interne.** 8<sup>e</sup> édition, considérablement augmentée. Paris, 1861, 2 forts volumes compactes, gr. in-8..... 18 fr.
- GUENEAU DE MUSSY (N.).** — **Traité de l'angine glanduleuse** et observations sur l'action des Eaux-Bonnes dans cette affection, précédé de considérations sur les diathèses. Paris, 1857, 1 vol. in-8 avec 1 planche ..... 4 fr. 50
- GUITARD.** — **Précis d'électrothérapie médico-chirurgicale.** 1 volume in-18..... 3 fr. 50
- HAY (D. R.).** — **La Beauté géométrique de la forme humaine,** précédée d'un système de proportion esthétique applicable à l'architecture et aux autres arts plastiques ; édition française imprimée sous les yeux de l'auteur. Edimbourg, 1851, 1 vol. in-4 avec 16 planches gravées en taille-douce, et une figure dans le texte..... 20 fr.
- HÉDOUIN.** — **Des eaux de Saint-Sauveur** et de leur influence curative dans les différentes formes de dyspepsie. Paris, 1858, 1 vol. in-8. 3 fr.
- HEISER.** — **Traité de gymnastique raisonnée au point de vue orthopédique, hygiénique et médical,** ou Cours d'exercices appropriés à l'éducation physique des deux sexes. Paris, 1854, 1 vol. in-8, avec 123 figures..... 6 fr.
- HERPIN (de Metz).** — **Études médicales et statistiques** sur les principales sources de France, d'Angleterre et d'Allemagne; avec des tableaux synoptiques et comparatifs d'analyses chimiques des eaux classées d'après les analogies de leur composition et de leurs effets thérapeutiques. Paris, 1856, 1 vol. grand in-18, avec tableaux..... 4 fr. 50
- JACQUOT (F.).** — **Du typhus de l'armée d'Orient.** Paris, 1858, 1 vol. in-8..... 7 fr.
- JAMES (CONSTANTIN).** — **Guide pratique du médecin et du malade** aux eaux minérales françaises et étrangères, suivi d'études sur les bains de mer et l'hydrothérapie et d'un traité de thérapeutique thermale. 5<sup>e</sup> édition, avec une carte itinéraire des eaux et des vignettes représentant les principaux établissements thermaux. Paris, 1861, 1 fort volume grand in-18 de 600 pages, broché..... 7 fr. 50  
— *Le même*, cartonné..... 9 fr.
- JOIGNEAUX (P.).** — **La Chimie du cultivateur.** Paris, 1850, 1 vol. grand in-18..... 1 fr.
- JOIGNEAUX (P.).** — **Instructions agricoles.** Paris, 1857, 1 vol. in-18..... 1 fr.
- JOIGNEAUX (P.).** — **Conseils à la jeune fermière.** Paris, 1861. 2<sup>e</sup> édition, 1 vol. grand in-18 avec figures dans le texte..... 1 fr.

- JOIGNEAUX (P.). — L'Art de produire les bonnes graines.**  
Paris, 1860. 1 vol. grand in-18 avec 57 figures..... 2 fr.
- JOIGNEAUX (P.). — Le Livre de la ferme et des maisons de campagne,** publié sous la direction de M. P. JOIGNEAUX, avec la collaboration des principaux agronomes. 1 vol. grand in-8 jésus, imprimé sur deux colonnes, avec figures intercalées dans le texte.  
L'ouvrage sera publié en 12 fascicules d'environ 160 pages. Prix du fascicule..... 2 fr. 50  
En vente les livraisons 1 à 3.
- JOURDIER (A.). — Catéchisme d'agriculture de Masson-Four.** 2<sup>e</sup> édition. Paris, 1857, 1 volume grand in-18, avec 96 figures intercalées dans le texte..... 1 fr.
- Journal de pharmacie et de chimie.**  
Voyez les *Publications périodiques*, p. 31.
- JUSSIEU (DE). — Cours élémentaire d'histoire naturelle. — Botanique.** 8<sup>e</sup> édition, 1 vol. avec 812 fig. dans le texte. Paris, 1858. 6 fr.
- KLÉE (FRÉD.). — Le Déluge,** considérations géologiques et historiques sur les derniers cataclysmes du globe. Paris, 1847, 1 vol. in-18. 3 fr.
- KOELLIKER. — Éléments d'histologie humaine,** traduction de MM. J. BÉCLARD et M. SÉE, revue par l'auteur. Paris, 1856, 1 vol. gr. in-8, avec 334 figures dans le texte..... 16 fr.
- KUHLMANN (FRÉD.). — Expériences chimiques et agronomiques.** Paris, 1847, 1 vol. in-8.. 3 fr. 50
- KUHLMANN (FRÉD.). — Silicatisation ou Applications des silicates alcalins solubles** au durcissement des pierres poreuses, des ciments et des plâtrages, à la peinture, à l'impression, aux apprêts, etc. 3<sup>e</sup> édition, suivie de rapports du jury de l'Exposition universelle de 1855 et d'une commission spéciale. Paris, 1858, in-8..... 2 fr. 50
- KUHLMANN (FRÉD.). — Instruction pratique sur l'application des silicates alcalins solubles au durcissement des pierres,** etc. Lille, 1859, in-8..... 75 c.
- LACAZE-DUTHIERS. — Histoire de l'organisation, du développement, des mœurs et des rapports zoologiques du dentale.** Paris, 1858. 1 vol. in-4, accompagné de 11 planches gravées et de 3 planches en chromo-lithographie..... 25 fr.
- LANDRY (O.). — Traité complet des paralysies.** Tome I, première partie, in-8..... 4 fr. 50  
L'ouvrage formera 2 volumes publiés chacun en deux parties.

- LAPASSE (VICOMTE DE).** — **Essai sur la conservation de la vie**, suivi d'un formulaire et d'observations cliniques. Paris, 1860, 1 vol. in-8..... 7 fr. 50
- LAPASSE (VICOMTE DE).** — **Hygiène de longévité**, 1<sup>re</sup> série : guérison des migraines, maux d'estomac, maux de nerfs et vapeurs. 1<sup>re</sup> suite à l'Essai sur la Conservation de la vie. 1 vol. in-18. Paris, 1861... 2 fr.
- LAURE (JULES).** — **L'Eau d'Allevard et les stations d'hiver** au point de vue des maladies de poitrine. 2<sup>e</sup> édition. Paris, 1860, 1 vol. in-8..... 2 fr. 50
- LAURENT.** — **Précis de cristallographie**, suivi d'une Méthode simple d'analyse au chalumeau. Paris, 1847, 1 vol. grand in-18, avec 175 figures dans le texte..... 1 fr. 25
- LEFORT (J.).** — **Chimie des couleurs** pour la peinture à l'eau et à l'huile, comprenant l'historique, les propriétés physiques et chimiques, la préparation, la falsification, l'action toxique et l'emploi des couleurs anciennes et nouvelles. Paris, 1855, 1 vol. gr. in-18..... 4 fr.
- LEFORT (J.).** — **Traité de Chimie hydrologique**, comprenant des notions générales d'hydrologie, l'analyse qualitative et quantitative des eaux douces et des eaux minérales, un appendice concernant la préparation, la purification et l'essai des réactifs, et précédé d'un essai historique et de considérations sur l'analyse des eaux. 1 vol. grand in-8 avec fig. dans le texte..... 8 fr.
- LEGENDRE (F. L.).** — **Recherches anatomo-pathologiques et cliniques** sur quelques maladies de l'enfance. Paris, 1846, in-8. 6 fr.
- LEHMANN.** — **Précis de chimie physiologique animale**, traduction du professeur DRION. Paris, 1855, 1 vol. in-18, avec 26 figures dans le texte..... 4 fr. 50
- LE MAOUT (E.).** — **Leçons élémentaires de botanique** fondées sur l'analyse de 50 plantes vulgaires et formant un traité complet d'organographie et de physiologie végétales. Deuxième édition. Paris, 1857, 1 vol. grand in-8, avec l'atlas des 50 plantes vulgaires et plus de 700 fig. dessinées par J. DECAISNE. PRIX, avec l'atlas colorié..... 16 fr.  
*Le même*, avec atlas en noir..... 10 fr.
- LENOIR (A.).** — **Atlas complémentaire de tous les traités de l'art des accouchements**, contenant 120 planches dessinées d'après nature, et lithographiées par M. E. BEAU, avec texte. Ces planches représentent le bassin et les organes génitaux de la femme adulte, le développement de l'œuf humain, les diverses présentations et positions du fœtus, les opérations obstétricales, etc. 1 beau volume grand in-8 jésus, cartonné..... 60 fr.

L'ouvrage sera publié en 4 fascicules.

La mort a enlevé M. Lenoir avant qu'il ait pu achever son œuvre. Il avait réuni les matériaux nécessaires pour publier les trois derniers fascicules, et, à son lit de mort, il a désigné, pour en diriger la publication, quatre de ses confrères, avec le concours desquels l'ouvrage sera complet dans un bref délai.

En vente : le premier fascicule, contenant 31 planches et 150 pages de texte imprimé sur deux colonnes ..... 15 fr.

**LEYMERIE (A.). — Cours de minéralogie** (histoire naturelle), par A. LEYMERIE, professeur à la Faculté des sciences de Toulouse. Paris, 1857, 1 vol. in-8, publié en deux parties et accompagné de nombreuses figures..... 12 fr.

**LEYMERIE (A.). — Éléments de minéralogie et de géologie.** Ouvrage destiné aux établissements d'instruction secondaire (baccalauréat ès sciences) et aux gens du monde. 1 vol. in-12 avec fig. Paris, 1861. 6 fr.

**LIEBIG (J.). — Traité de chimie organique ;** édit. française, revue et considérablement augmentée par l'auteur, et publiée par CH. GERHARDT, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Strasbourg. Paris, 1841-44, 3 vol. in-8..... 25 fr.

**IMITATION DE JÉSUS-CHRIST,** suivie de la traduction en vers par P. CORNEILLE. 1 volume grand in-folio de 872 pages. Imprimerie impériale, 1855 (Exposition universelle).

Un prospectus donnant des détails plus circonstanciés sur ce splendide ouvrage est envoyé à toute personne qui en fera la demande

Prix de l'exemplaire..... 4,000 fr.

Prix d'une reliure en maroquin plein exactement semblable à celle faite pour

S. M. l'Empereur..... 1,000 fr.

*L'Imitation de Jésus-Christ* n'a été tirée qu'à cent trois exemplaires et deux exemplaires de passe. — Chaque exemplaire est numéroté.

L'EMPEREUR a disposé des exemplaires numérotés de 1 à 73.

Nous nous sommes rendu acquéreur du reste des exemplaires numérotés de 74 à 103.

**LODIEU (J. DE PLOUVAIN). — Vaches laitières.** Étude complète des caractères à l'aide desquels on peut reconnaître facilement une bonne laitière. Paris, 1856, 1 vol. grand in-18, avec une vignette dessinée par mademoiselle ROSA BONHEUR..... 2 fr.

**LONGET. — Traité de physiologie.** Deuxième édition, Paris, 1859-1861; 2 vol. grand in-8 compactes, avec planches en taille-douce et figures dans le texte..... 30 fr.

**MACKENZIE (W.). — Traité pratique des maladies de l'œil,** traduit sur la quatrième édition et augmenté d'annotations, par MM. les docteurs WARLOMONT et TESTELIN. Paris, 1857, 2 volumes grand in-8 compactes de 1830 pages, avec 257 figures..... 30 fr.

- MARSHALL-HALL.** — **Aperçu du système spinal diastaltique**, ou Système des actions reflexes dans ses applications à la physiologie et à la pathologie. Paris, 1855, 1 vol. grand in-18, avec figures et tableaux..... 3 fr. 50
- MARTINS.** — **Nouvelle Comparaison des membres telviens et thoraciques** chez l'homme et les mammifères, déduite de la torsion de l'humérus. In-4° de 70 pages et 3 planches..... 4 fr.
- **Du froid thermométrique** et de ses relations avec le froid physiologique dans les plaines et sur les montagnes. In-4°, avec planches... 4 fr.
- MATTEUCCI.** — **Leçons sur les phénomènes physiques des corps vivants.** Paris, 1847, 1 vol. gr. in-18, avec 18 fig..... 3 fr. 50
- MAUMENÉ (E. J.).** — **Indications théoriques et pratiques** sur le travail des vins, et en particulier des vins mousseux. Paris, 1858, 1 vol. grand in-8, avec 100 figures dans le texte..... 12 fr.
- MIALHE.** — **Chimie appliquée à la physiologie et à la thérapeutique.** Paris, 1856, 1 vol. in-8..... 9 fr.
- MIGNOT (A.).** — **Traité de quelques maladies pendant le premier âge.** Paris, 1859, 1 vol. in-8..... 5 fr.
- MOLESCHOTT.** — **De l'alimentation et du régime.** Traité populaire. Traduction faite sous les yeux de l'auteur et avec son concours, par M. Ferdinand FLOCON. Paris, 1858, 1 vol. grand in-18..... 3 fr.
- MOREAU (de Tours).** — **La Psychologie morbide dans ses rapports avec la philosophie de l'histoire.** Paris, 1859. 1 vol. in-8 avec une planche..... 8 fr.
- MOREL (A.).** — **Traité des maladies mentales**, par le docteur A. MOREL, médecin en chef de l'Asile des aliénés de Saint-Yon. Paris, 1860, 1 vol. grand in-8 compacte..... 13 fr.
- MOREL (A.).** — **Le Non-Restraint**, ou De l'abolition des moyens coercitifs dans le traitement de la folie, suivi de considérations sur les causes de la progression dans le nombre des aliénés admis dans les asiles. Paris, 1860, 1 vol. in-8..... 2 fr. 50
- MOURE (A.) ET MARTIN.** — **Vade-mecum du médecin praticien**, précis de thérapeutique spéciale, de pharmacologie, de pharmacologie. Paris, 1845, 1 beau vol. grand in-18, compacte..... 3 fr. 50
- *Le même*, demi-reliure..... 4 fr. 50
- MOYNIER.** — **Des morts subites chez les femmes enceintes ou récemment accouchées.** Paris, 1858, 1 vol. in-8..... 3 fr. 50
- NIEPCE DE SAINT-VICTOR.** — **Traité pratique de gravure héliographique** sur acier et sur verre, avec un portrait de l'auteur gravé par ses procédés. Paris, 1856, petit in-4..... 5 fr.

- NOIROT (L.). — Annuaire de littérature médicale étrangère, 1857-1861.** Résumé des travaux de médecine pratique les plus remarquables publiés à l'étranger; traduits de l'anglais, de l'allemand, du hollandais, de l'italien et de l'espagnol: 5 années. Paris, 1857-1861. 5 vol. in-18..... 17 fr. 50  
Chaque année séparément..... 3 fr. 50
- NOIROT. — Formules favorites des praticiens américains vivants les plus distingués,** recueillies et publiées par le docteur Horace GREEN. Paris, 1860, 1 vol. in-16..... 1 fr. 50
- NORMANDY (A.). — Tableaux d'analyse chimique,** ouvrage présentant toutes les opérations de l'analyse qualitative, accompagné de nombreuses observations pratiques. Paris, 1858, 1 vol. in-4 avec figures, relié en toile..... 25 fr.
- PARCHAPPE (MAX.). — Du cœur, de sa structure et de ses mouvements,** ou Traité anatomique, physiologique et pathologique des mouvements du cœur de l'homme; contenant des recherches anatomiques et physiologiques sur le cœur des animaux vertébrés. Paris, 1848, 1 vol. in-8 avec un atlas de 10 planches in-4..... 12 fr.
- PARCHAPPE (MAX.). — Des principes à suivre dans la fondation et dans la construction des asiles d'aliénés.** Paris, 1853, 1 vol. grand in-8, avec 20 plans des principaux asiles d'aliénés en France et à l'étranger..... 20 fr.
- PARCHAPPE (MAX.). — Du siège commun de l'intelligence,** de la volonté et de la sensibilité chez l'homme. 1<sup>re</sup> partie: *Preuve pathologique.* Paris, 1856, in-8..... 2 fr. 50
- PARISEL (L. V.). — L'Année pharmaceutique,** ou Revue des travaux les plus importants en pharmacie, chimie, histoire naturelle médicale qui ont paru en 1860. 1 vol. grand in-8..... 4 fr.
- PAUL D'ÉGINE (Chirurgie de),** texte grec, restitué et collationné sur tous les manuscrits de la Bibliothèque impériale, accompagné de variantes de ces manuscrits et de celles des deux éditions de Venise et de Bâle, ainsi que de notes philologiques et médicales, avec traduction française en regard, précédé d'une introduction par le docteur René Briau. Paris, 1855, 1 vol. grand in-8..... 9 fr.
- AYER (J.). — Éléments de botanique.** Paris, 1857, première partie, *Organographie.* 1 volume grand in-18 avec 600 figures intercalées dans le texte..... 5 fr.  
L'ouvrage sera continué.
- AYER (J.). — Botanique cryptogamique,** ou Histoire des familles

naturelles des plantes inférieures. Paris, 1850, 1 vol. grand in-8, avec 1,105 figures représentant les principaux caractères des genres... 15 fr.

**PAYER (J.). — Traité d'organogénie comparée de la fleur.** Paris, 1857, 1 vol. grand in-8, avec un atlas de 154 planches gravées en taille-douce. 2 volumes, demi-reliure maroquin, les planches montées sur onglets..... 160 fr.

**PECLET (E.). — Traité de la chaleur considérée dans ses applications.** 3<sup>e</sup> édition, entièrement refondue et accompagnée de 650 figures dans le texte. Paris, 1860-1861. 3 vol. grand in-8..... 42 fr.

Le tome III, qui contient tout ce qui a rapport au chauffage et à la ventilation des édifices publics et des maisons particulières, est vendu séparément. 12 fr.

**PELOUZE ET FREMY. — Abrégé de chimie.** Quatrième édition, conforme aux nouveaux programmes de l'enseignement scientifique des lycées. Paris, 1859, 3 vol. grand in-18, avec 174 figures intercalées dans le texte..... 5 fr.

On peut avoir séparément :

1<sup>re</sup> partie. GÉNÉRALITÉS. — CORPS SIMPLES NON MÉTALLIQUES. Classe de troisième (sciences). 1 vol. avec 96 figures..... 2 fr.

2<sup>e</sup> partie. MÉTAUX ET MÉTALLURGIE. Classe de seconde (sciences). 1 vol. avec 46 figures..... 2 fr.

3<sup>e</sup> partie. CHIMIE ORGANIQUE. Classe de rhétorique (sciences). 1 vol. avec 32 figures..... 2 fr.

**PELOUZE ET FREMY. — Traité de chimie générale, analytique, industrielle et agricole.** 3<sup>e</sup> édition, entièrement refondue, avec nombreuses figures dans le texte. Cette troisième édition comprendra six volumes grand in-8 compactes. Les tomes I à III seront consacrés à la *Chimie inorganique*, et les tomes IV à VI à la *Chimie organique*.

Les deux parties seront publiées simultanément.

En vente, le tome I<sup>er</sup>, comprenant les *Métalloïdes*, 1080 pages, avec 478 figures..... 15 fr.

Le tome II (*Métaux*), 1<sup>re</sup> partie, pages 1 à 428..... 10 fr.

Le tome IV (premier volume de la *Chimie organique*), in-8 de 1000 pages..... 15 fr.

Les autres tomes paraîtront successivement, chacun en deux parties.

**PELOUZE ET FREMY. — Notions générales de chimie.** Paris, 1853. Un beau volume imprimé avec luxe, accompagné d'un Atlas de 24 planches en couleur, cartonné..... 10 fr.

— *Le même ouvrage*, édition classique, avec 24 planches en noir... 5 fr.

- PERSOZ.** — **Traité théorique et pratique de l'impression des tissus.** Paris, 1846, 4 beaux vol. in-8, avec 165 figures et 429 échantillons d'étoffes, intercalés dans le texte, et accompagnés d'un atlas de 10 planches in-4 gravées en taille-douce, dont 4 sont coloriées. Ouvrage auquel la Société d'encouragement a accordé une médaille de 3,000 fr. .... 70 fr.
- PERSOZ (J.).** — **Nouveau Procédé de culture de la vigne.** Paris, 1849, brochure grand in-8, avec deux planches in-4 gravées en taille-douce par WORMSER..... 1 fr. 50
- PETREQUIN (J. E.).** — **Traité d'anatomie topographique médico-chirurgicale,** considérée spécialement dans ses applications à la pathologie, à la médecine légale, à l'art obstétrical et à la chirurgie opératoire. 2<sup>e</sup> édition. Paris, 1857, 1 vol. grand in-8..... 9 fr.
- PIETRA SANTA (P. DE).** — **Mazas.** Études sur l'emprisonnement cellulaire et la folie pénitentiaire. 3<sup>e</sup> édition, Paris, 1858..... 3 fr.
- QUATREFAGES (A. DE).** — **Souvenirs d'un naturaliste.** Paris, 1854, 2 vol. in-18..... 4 fr.
- QUATREFAGES (A. DE).** — **Études sur les maladies actuelles du ver à soie.** Paris, 1859. 1 vol. in-4, avec 6 planches imprimées en couleur et retouchées au pinceau..... 16 fr.
- **Nouvelles Recherches faites en 1859** sur les maladies actuelles du ver à soie. Paris, 1860. 1 vol. in-4..... 3 fr. 50
- RAIMBERT (L. A.).** — **Traité des maladies charbonneuses.** Paris, 1859, 1 vol. in-8, avec 2 planches..... 6 fr.
- REGNAULT.** — **Cours élémentaire de chimie.** 5<sup>e</sup> édition. Paris, 1859-60, 4 vol. grand in-18, avec 2 pl. en taille-douce et 700 figures dans le texte..... 20 fr.
- REGNAULT.** — **Premiers Éléments de chimie.** 4<sup>e</sup> édition. Paris, 1861, 1 vol. grand in-18, avec 142 figures dans le texte..... 5 fr.
- RENDU (VICTOR).** — **Ampélographie française,** comprenant la statistique, la description des meilleurs cépages, l'analyse chimique du sol et les procédés de culture et de vinification des principaux vignobles de la France. Ouvrage publié sous les auspices de M. le ministre de l'agriculture, du commerce et des travaux publics. Paris, 1857, 1 vol. de texte in-folio et un atlas de 70 planches magnifiquement coloriées... 150 fr.
- *Le même ouvrage,* 2<sup>e</sup> tirage. Paris, 1857, 1 beau vol. grand in-8, avec une carte..... 6 fr.
- RESBECQ (DE FONTAINE DE).** — **Guide administratif et scolaire** dans les Facultés de médecine, les Écoles supérieures de pharmacie et les Écoles préparatoires du même ordre. Agrégation, professorat, études, grades de docteur en médecine, d'officier de santé, de pharmacien, de

sage-femme et d'herboriste; suivi d'une analyse chronologique des lois, statuts, décrets, règlements et circulaires relatifs à l'enseignement de la médecine et de la pharmacie de 1791 à 1860. Paris, 1860, 1 vol. in-18. 3 fr.

**ROBINEAU.** — **Histoire naturelle des Diptères des environs de Paris.** Ouvrage posthume publié par M. Monceaux. 2 vol. in-8. 30 fr.

**RODIGAS (F.).** — **Manuel de culture maraîchère.** 2<sup>e</sup> édition. Ouvrage couronné par le gouvernement belge. Paris, 1857, 1 vol. grand in-18, avec 54 figures et un plan de jardin maraîcher..... 1 fr.

**ROQUES (JOSEPH).** — **Histoire des champignons comestibles et vénéneux.** 2<sup>e</sup> édition, revue et considérablement augmentée. Paris, 1841, 1 vol. in-8, avec un atlas grand in-4 de 24 planches, représentant dans leurs dimensions et leurs couleurs naturelles 100 espèces ou variétés de champignons:..... 16 fr.

**ROSE (H.).** — **Traité complet de chimie analytique;** édition française originale.

L'ouvrage sera divisé en deux parties : chacune sera vendue séparément.

En vente :

ANALYSE QUALITATIVE. Paris, 1859-1860. 1 vol. grand in-8 compacte, avec figures..... 12 fr.

ANALYSE QUANTITATIVE; première partie. Paris, 1860, 1 vol. grand in-8 avec figures..... 6 fr.

**ROTUREAU (A.).** — **Des principales eaux minérales de l'Europe.**

— ALLEMAGNE ET HONGRIE. Paris, 1858, 1 vol. in-8..... 7 fr. 50

— FRANCE; ouvrage suivi de la législation sur les Eaux minérales. Paris, 1859, 1 vol. in-8..... 10 fr.

**ROUSSEL.** — **Système physique et moral de la femme,** nouvelle édition, contenant une notice biographique sur ROUSSEL et des notes, par le docteur CERISE. Paris, 1860, 1 vol. grand in-18..... 3 fr.

**SACC.** — **Essai sur la garance.** 1 brochure gr. in-8..... 3 fr. 50

**SAPPEY (C.).** — **Recherches anatomiques, physiologiques et historiques sur l'appareil respiratoire des oiseaux.** Paris, 1847, grand in-4 avec planches..... 9 fr.

**SAUSSURE (H. DE).** — **Études sur la famille des Vespides.** 3 vol. et atlas divisés comme suit :

MONOGRAPHIE DES GUÊPES SOLITAIRES, ou de la tribu des Euméniens. Paris, 1852, 1 vol. grand in-8, avec atlas colorié de 22 planches..... 36 fr.

- MONOGRAPHIE DES GUÊPES SOCIALES. Paris, 1860, 1 vol. grand in-8, avec atlas colorié de 39 planches..... 66 fr.
- MONOGRAPHIE DES MASARIENS. Paris, 1856, 1 vol. grand in-8 avec atlas colorié de 16 planches..... 42 fr.
- **Mémoires pour servir à l'histoire naturelle du Mexique, des Antilles et des États-Unis.**
- 1<sup>re</sup> livraison. CRUSTACÉS. 1858, in-4, avec 6 planches..... 9 fr.
- 2<sup>e</sup> livraison. MYRIAPÈDES. 1860, in-4, avec 7 pl., dont 1 coloriée..... 16 fr.
- SCANZONI.** — **Précis théorique et pratique de l'art des accouchements**, traduit par le docteur P. PICARD. 1 vol. grand in-18, avec 111 figures dans le texte..... 5 fr.
- SCHREBER.** — **Système de gymnastique de chambre, médicale et hygiénique**, ou Représentation et description de mouvements gymnastiques n'exigeant aucun appareil ni aide. Paris, 1855, in-8 avec 45 figures..... 2 fr. 5
- SCRIVE.** — **Relation médico-chirurgicale de la campagne d'Orient**, de 1854 à 1856. Paris, 1857, 1 vol. in-8..... 7 fr. 50
- SÉDILLOT.** — **Traité de médecine opératoire, bandages et appareils.** 2<sup>e</sup> édition augmentée. Paris, 1855, 2 volumes grand in-18, publiés en 4 parties, avec 604 figures dans le texte..... 16 fr.
- SÉDILLOT.** — **De l'évidement des os.** Paris, 1860, 1 vol. in-8, avec 2 planches coloriées..... 5 fr.
- SEGOND (L. A.).** — **Traité d'anatomie générale**, théorie de la structure, embrassant les substances organiques et les éléments, les tissus, les membranes et les parenchymes. Paris, 1854, in-8..... 7 fr.
- SERINGE (N. C.).** — **Description, culture et taille des mûriers**, leurs espèces et leurs variétés. Paris, 1855, 1 vol. grand in-8 avec figures dans le texte, accompagné d'un atlas in-4 de 27 planches..... 9 fr.
- SILBERT (d'Aix).** — **Traité pratique de l'accouchement prématuré artificiel**, comprenant son histoire, ses indications, l'époque à laquelle on doit le pratiquer, et le meilleur moyen de le déterminer. Paris, 1855, 1 vol. in-8..... 2 fr. 75
- SILBERT (d'Aix).** — **De la saignée dans la grossesse.** Ouvrage couronné par l'Académie impériale de médecine. Paris, 1857, 1 vol. in-8..... 4 fr. 50

**Société d'anthropologie** (Mémoires de la), publiés dans le format grand in-8. Président de la Société, M. Geoffroy-Saint-Hilaire. Prix de chaque volume avec planches..... 12 fr.  
— *Franco* par la poste..... 13 fr.

Le volume est donné aux souscripteurs en quatre fascicules qui paraissent à des intervalles indéterminés. Le prix de chaque volume est payable en retirant le premier fascicule.

**Bulletin de la Société.** Voir aux *Publications périodiques*, page 30.

**Société de chirurgie de Paris** (Mémoires de la), publiés dans le format in-4. Prix de chaque vol. avec planches..... 20 fr.  
— *Franco* par la poste..... 23 fr.

Les tomes I à IV sont en vente. Le tome V est en cours de publication.

Le volume est fourni aux souscripteurs en cinq ou six fascicules qui paraissent à des intervalles indéterminés. Le prix de chaque volume est payable en retirant le premier fascicule.

**Bulletin de la Société.** Voyez aux *Publications périodiques*, page 30.

**SOUBEIRAN.** — **Traité de pharmacie théorique et pratique.**  
5<sup>e</sup> édit., entièrement refondue. Paris, 1857, 2 forts vol. in-8, avec figures dans le texte..... 17 fr.

**SOUBEIRAN.** — **Précis élémentaire de physique**, 2<sup>e</sup> édit., augmentée. Paris, 1844, 1 vol. in-8, avec 13 planches in-4..... 5 fr.

**TABOURIN (F.).** — **Nouveau Traité de matière médicale, de thérapeutique et de pharmacie vétérinaires**, suivi : 1<sup>o</sup> d'un formulaire raisonné, magistral et officinal ; 2<sup>o</sup> d'une pharmacie légale, ou analyse des dispositions législatives concernant l'exercice de la pharmacie vétérinaire ; 3<sup>o</sup> d'un tableau du prix approximatif des médicaments à Paris, Lyon et Toulouse. Paris, 1853, 1 vol. grand in-8 compacte, avec 82 figures..... 10 fr.

**THIBIERGE (A.) ET REMILLY.** — **De l'amidon du marron d'Inde** et des féculs amylicées d'autres substances végétales non alimentaires aux points de vue économique, chimique, agricole et technique. 2<sup>e</sup> édition. Paris, 1857, 1 vol. in-18, avec planches gravées. 1 fr.

**TISSOT.** — **La Vie dans l'homme** ; ses manifestations diverses, leurs rapports, leurs conditions organiques. Paris, 1861, 1 vol. in-8... 7 fr. 50

**TISSOT.** — **La Vie dans l'homme** ; existence, fonction, nature, condition présente, forme, origine et destinée future du principe de la vie ; esquisse historique de l'animisme, pour faire suite à l'ouvrage précédent. Paris, 1861, 1 vol. in-8..... 7 fr. 50

**TRACY (VICTOR DE).** — **Lettres sur la vie rurale.** 2<sup>e</sup> édition, 1 vol. in-18. Paris, 1861..... 1 fr.

**Traité de botanique** comprenant : 1<sup>o</sup> l'anatomie et la physiologie vé-

- gétales; 2<sup>o</sup> la classification des végétaux selon la méthode de Jussieu; 3<sup>o</sup> l'herborisation, avec l'indication des plantes médicinales les plus usuelles, de leurs différentes propriétés et de leur emploi particulier. 2<sup>e</sup> édition. Paris, 1853, 1 vol. in-18 avec 27 pl. et 3 tableaux..... 3 fr.
- UNGER (F.). — Le Monde primitif à ses différentes époques de formation.** Seize gravures avec texte explicatif. 2<sup>e</sup> édition revue et augmentée de deux gravures. Leipzig et Paris, 1860, gr. in-plano.... 86 fr.
- VARENNES (J. P. DE). — Veillées (les) de la ferme du Tourne-Bride,** ou Entretiens sur l'agriculture, l'exploitation des produits agricoles et l'arboriculture. Paris, 1861, 1 vol. in-12, cartonné, avec figures dans le texte..... 1 fr. 05
- VELPEAU. — Traité des maladies du sein et de la région mammaire.** 2<sup>e</sup> édition. Paris, 1858, 1 vol. in-8, avec figures dans le texte et 8 planches gravées..... 12 fr.
- VERDEIL. — De l'industrie moderne,** par M. VERDEIL, membre du jury international de l'Exposition universelle de 1855. Paris, 1861, 1 vol. in-8..... 7 fr. 50
- VERDO. — Précis sur les eaux minérales des Pyrénées** et de toute la région qui se trouve comprise entre l'océan Atlantique et les rives de la Garonne. 2<sup>e</sup> édition. Paris, 1855, 1 vol. grand in-18 avec une carte..... 3 fr. 50
- VIDAL (DE CASSIS). — Traité des maladies vénériennes.** 3<sup>e</sup> édition, revue et augmentée; ouvrage couronné par l'Institut de France et qui a obtenu le prix Itard de 3,700 fr. Paris, 1859, 1 vol. in-8, avec planches gravées en taille-douce et coloriées..... 10 fr.
- VILLE (GEORGES). — Recherches expérimentales sur la végétation.** Paris, 1854, 1 vol. gr. in-4 cartonné, avec figures dans le texte et 2 planches gravées en taille-douce par WORMSER..... 25 fr.
- VILLE (GEORGES). — Recherches expérimentales sur la végétation.** Paris, 1857, 1 vol. grand in-8 avec planches photographiées. 7 fr. 50
- WALPERS (G. G.). — Repertorium botanices systematicæ.** Lipsiæ, 1842-1848, 6 volumes in-8 ..... 140 fr.
- WALPERS (G. G.). — Annales botanices systematicæ.** Lipsiæ, 1848-1858, in-8. Tomes I à V..... 150 fr.
- WATSON (L.). — Leçons sur les principes et la pratique de la médecine,** faites au King's College de Londres. Traduction faite sur la 4<sup>e</sup> édition, par le docteur OLLIFFE. 2 vol. grand in-8. *Sous presse.*
- WEBB (P. B.). — Otia hispanica,** seu Delectus plantarum rariorum aut nondum rite notarum per Hispanias sponte nascentium. Paris, 1853, 1 vol. petit in-folio, avec 45 planches gravées en taille-douce..... 30 fr.

- WECKHERLIN (A. DE).** — **Zootechnie générale**, Reproduction, amélioration, élevage des animaux domestiques. Traduit de l'allemand par M. VERHEYEN. Paris, 1857, 1 vol. grand in-18..... 2 fr.
- ZIMMERMANN.** — **La Solitude**. Traduction nouvelle par X. MARMIER. Paris, 1855, 1 vol. grand in-18..... 3 fr.

## † PUBLICATIONS PÉRIODIQUES.

(Voir, à la fin du Catalogue, les conditions d'abonnements pour l'étranger.)

**Annales de chimie**, par MM. GUYTON DE MORVEAU, LAVOISIER, MONGE, BERTHOLLET, FOURCROY, etc. Paris, 1789 à 1815 inclusivement, 96 volumes in-8, figures, et 3 vol. de tables.

Les collections complètes de cette première série sont excessivement rares.

**Annales de chimie et de physique**, II<sup>e</sup> série; par MM. GAY-LUSSAC et ARAGO. Paris, 1816 à 1840, 25 années, formant avec les tables 78 vol. in-8, accompagnés d'un grand nombre de planches gravées.... 350 fr.

— Table générale raisonnée des matières comprises dans les tomes I à LXXV (1816 à 1840). 3 vol. in-8 pris séparément..... 20 fr.

**Annales de chimie et de physique**, III<sup>e</sup> série, commencée en 1841, rédigée par MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT, REGNAULT et DE SÉNARMONT, avec une revue des travaux de chimie et de physique publiés à l'étranger par MM. WURTZ et VERDET.

Il paraît chaque année 12 cahiers qui forment 3 volumes et sont accompagnés de planches en taille-douce et de figures intercalées dans le texte. L'année 1860 correspond aux tomes LVIII à LX de la III<sup>e</sup> série.

Prix	{ Pour Paris.....	30 fr.
de l'année.	{ Pour les départements ( <i>par la poste</i> ).....	34 fr.

— Table générale raisonnée des matières contenues dans les tomes I à XXX de la III<sup>e</sup> série. Paris, 1851, 1 vol. in-8..... 5 fr.

**Annales des sciences naturelles**. I<sup>re</sup> série, 1824 à 1833 inclusivement, publiée par MM. AUDOUIN, AD. BRONGNIART et DUMAS. 30 vol. in-8, 600 planches environ..... 300 fr.

Toutes les années séparément (*moins 1830*)..... 30 fr.

— Table générale des matières des 30 vol. qui composent cette série. Paris, 1841, 1 vol. in-8..... 8 fr.

**Annales des sciences naturelles**, comprenant la zoologie, la botanique, l'anatomie et la physiologie comparées des deux règnes et l'histoire des corps organisés fossiles.

— II<sup>e</sup> SÉRIE (1834 à 1843), rédigée, pour la zoologie, par MM. AUDOUIN et MILNE-EDWARDS; pour la botanique, par MM. AD. BRONGNIART, GUILLEMIN et DECAISNE.

— III<sup>e</sup> SÉRIE (1844 à 1853), rédigée, pour la zoologie, par M. MILNE-EDWARDS; et pour la botanique, par MM. AD. BRONGNIART et DECAISNE.

La II<sup>e</sup> et la III<sup>e</sup> série forment deux parties avec une pagination distincte, et comprennent chacune, avec les tables générales des matières et celles des auteurs, 40 volumes, format in-8 sur raisin, accompagnés d'environ 700 planches gravées en taille-douce et souvent coloriées.

Prix des 40 volumes composant chaque série, cartonnés..... 380 fr.

Chaque année séparément, 4 volumes cartonnés..... 38 fr.

On peut avoir séparément, pour chaque série :

LA ZOOLOGIE, 20 vol. avec la table. 250 fr. † LA BOTANIQUE, 20 vol. avec la table.. 250 fr.  
Chaque année à part..... 25 fr. ‡ Chaque année à part..... 25 fr.

**Annales des sciences naturelles**, IV<sup>e</sup> SÉRIE, commençant le 1<sup>er</sup> janvier 1854, comprenant la zoologie, la botanique, l'anatomie et la physiologie comparées des deux règnes et l'histoire des corps organisés fossiles, rédigées, pour la zoologie, par M. MILNE-EDWARDS; pour la botanique, par MM. AD. BRONGNIART et DECAISNE.

Cette IV<sup>e</sup> série est publiée dans les mêmes conditions que la III<sup>e</sup>.

Les deux parties ont une pagination distincte, et forment, chaque année, deux volumes de botanique et deux volumes de zoologie; elles sont accompagnées chacune de 35 planches gravées avec soin, et coloriées toutes les fois que le sujet l'exige.

	Pour Paris,	les départements.
Prix : { Pour les deux parties réunies.....	38 fr.	40 fr.
{ Pour une partie séparément.....	25	27

La collection complète, 1824 à 1860 inclusivement, 139 volumes y compris les tables..... 1,274 fr.

**Annales d'oculistique** fondées par le docteur CUNIER, continuées par les docteurs FALLOT, ROSCH, HAIRION, VAN ROOSBROECK et WARLOMONT.

Ces *Annales*, publiées à Bruxelles, paraissent par livraisons mensuelles formant chaque année 2 vol. in-8 d'environ 300 pages.

L'abonnement part du 1<sup>er</sup> janvier. — Prix pour la France..... 16 fr.

**Annales médico-psychologiques**, journal de l'Anatomie, de la Physiologie et de la Pathologie du système nerveux, destiné particulièrement à recueillir tous les documents relatifs à la science des rapports du physique et du moral, à l'aliénation mentale, et à la médecine légale des aliénés; publiées par MM. les docteurs BAILLARGER, médecin des aliénés à l'hospice de la Salpêtrière, CERISE et LONGET.

— I<sup>re</sup> SÉRIE, de 1843 à 1848, 12 volumes in-8, avec planches..... 90 fr.  
Chaque année prise séparément..... 20 fr.

— II<sup>e</sup> SÉRIE, 1849 à 1854, par BAILLARGER, BRIÈRE DE BOISMONT et CERISE.  
6 vol. in-8..... 72 fr.

— III<sup>e</sup> SÉRIE, commençant en 1855, journal destiné à recueillir tous les documents relatifs à l'aliénation mentale, aux névroses, et à la médecine légale des aliénés, par MM. BAILLARGER, MOREAU (de Tours) et CERISE.

Cette série paraît par cahiers trimestriels qui forment, à la fin de l'année, un volume in-8 de 700 pages.

Des planches sont ajoutées lorsqu'elles sont nécessaires.

Prix	{	Pour Paris.....	12 fr.
de l'année :	{	Pour les départements ( <i>par la poste</i> ).....	14 fr.

La collection complète, 1843 à 1860 inclusivement, 24 vol. in-8. 234 fr.

**Archives cliniques des maladies mentales et nerveuses**, ou Choix d'observations pour servir à l'histoire de ces maladies, recueil mensuel publié par M. BAILLARGER.

Les *Archives cliniques* paraissent une fois par mois.

Chaque année forme un volume in-8 d'environ 600 pages.

*Prix de l'abonnement :*

Paris..... 12 fr. | Départements... 14 fr. | Étranger..... 16 fr.

Prix pour les abonnés aux *Annales médico-psychologiques* :

Paris..... 8 fr. | Départements.... 10 fr. | Étranger..... 12 fr.

**Bulletin mensuel de la Société impériale zoologique d'Acclimatation**, fondée le 10 février 1854.

Il paraît chaque année 12 cahiers formant un volume grand in-8 de 700 pages.

Le tome VIII correspond à l'année 1861. Le bulletin est envoyé sans rétribution à tous les membres de la Société à partir du commencement de l'année où ils sont reçus.

*Prix de l'abonnement pour les personnes qui ne font pas partie de la Société :*

Paris..... 12 fr. | Départements..... 14 fr.

**Bulletin de la Société anatomique de Paris.** — Anatomie normale. — Anatomie pathologique. — Clinique. 31<sup>e</sup> année, II<sup>e</sup> série commençant en 1856.

Ces bulletins sont publiés par cahiers bimensuels et forment chaque année un volume in-8 d'environ 500 pages.

Prix de l'abonnement annuel : { Paris ..... 7 fr.  
Départements..... 8 fr.

**Bulletin de la Société d'anthropologie de Paris ;** comprenant les procès-verbaux des séances, des notices, rapports, etc.

Il paraît chaque année 4 fascicules formant un volume in-8.

Tome I, 1860..... 7 fr.

Les départements..... 8 fr.

**Bulletin de la Société de chirurgie de Paris.**

Il est publié chaque année (de juillet à juin) 1 vol. in-8. Le tome X correspond de juillet 1859 à juin 1860.

Dix volumes sont en vente. Chacun..... 7 fr.

II<sup>e</sup> série, tome I, année 1860. Paris, 1861, 1 vol. in-8.

Paris..... 7 fr. | Départements..... 8 fr.

**Gazette hebdomadaire de médecine et de chirurgie,** bulletin de l'enseignement médical, publié sous les auspices du ministère de l'instruction publique, organe de la Société médicale allemande, de la Société de médecine du département de la Seine et de la Société anatomique. Rédacteur en chef : le docteur A. DECHAMBRE.

La GAZETTE HEBDOMADAIRE, publiée dans le format in-4, paraît, depuis le 7 octobre 1853, le vendredi de chaque semaine. Elle contient régulièrement, par numéro, 32 colonnes. Au bout de l'année, elle forme un beau tome, de plus de 950 pages, avec figures.

Prix de l'abonnement : Paris et départements,

Un an, 24 francs. — Six mois, 13 francs. — Trois mois, 7 francs.

L'année 1861 correspond au tome VIII.

Prix de chaque volume, comprenant les 52 numéros de l'année, avec titre et table alphabétique, broché, 25 fr.; avec une demi-reliure maroquin, 30 fr.

**Journal de médecine mentale**, résumant au point de vue médico-psychologique, hygiénique et légal toutes les questions relatives à la folie, aux névroses, et aux déficiences intellectuelles et morales, avec le concours des principaux aliénistes; par M. le docteur Delasiauve.

Le *Journal de médecine mentale* paraît mensuellement. Il forme chaque année 1 volume in-8.

Prix pour la France, 5 fr.; pour l'étranger, 6 fr.

**Journal de pharmacie et de chimie**, par MM. BOULLAY, BUSSY, HENRY, F. BOUDET, CAP, BOUTRON-CHARLARD, FREMY, GUIBOURT, BUIGNET, GOBLEY, LÉON SOUBEIRAN et POGGIALE; contenant une Revue médicale, par le Dr VIGLA, le Bulletin des travaux de la Société de pharmacie de Paris, et une Revue des travaux chimiques publiés à l'étranger par M. J. NICKLÈS, III<sup>e</sup> série, ayant été commencée en janvier 1842.

Le *Journal de pharmacie et de chimie* paraît tous les mois par cahiers de 5 feuilles. Il forme chaque année deux volumes in-8; des planches sont jointes au texte toutes les fois qu'elles sont nécessaires.

Prix de l'abonnement pour Paris et les départements..... 15 fr.

**Journal de physiologie de l'homme et des animaux**, publié sous la direction du Dr BROWN-SÉQUARD; ce journal paraît depuis le 1<sup>er</sup> janvier 1858, quatre fois par an, dans le format grand in-8. — Les quatre cahiers forment un volume de 700 pages avec planches et figures intercalées dans le texte.

Prix de l'abonnement : Paris, 18 fr.; départements, 20 fr.

**ACADÉMIE ROYALE DE MÉDECINE DE BELGIQUE** (Publications de l').

**Mémoires de l'Académie royale de médecine de Belgique.**

Tomes I à IV, grand in-4, avec planches. Chaque volume..... 10 fr.

**Mémoires des concours et des savants étrangers.** Tomes I à

IV et 1<sup>er</sup> fascicule du tome V, grand in-4. Chaque volume..... 10 fr.

**Bulletin de l'Académie royale de médecine de Belgique.**

La première série comprend 16 volumes et une table. Prix de chaque volume..... 6 fr.

La seconde série, commencée en 1858, est à son troisième volume. Prix des volumes de la seconde série et de l'abonnement à l'année courante. 10 fr.

## PRIX DE L'ABONNEMENT AUX JOURNAUX

Publiés par la librairie VICTOR MASSON ET FILS.

NOMS DES PAYS.	ANNALES des Sciences Naturelles,	ANNALES de Chimie et de Physique,	GAZETTE Hébreumadaire,	JOURNAL de Pharmacie,	JOURNAL de Physiologie,	ANNALES Médico-Psychologiques et Société d'Acclimatation.
Paris .....	38	30	24	15	18	12
France et Algérie ....	40	34	24	15	20	14
Angleterre, Espagne, Portugal, Malte....	44	36	27	17	21	15
Belgique.....	45	36	27	17	25	15
Bolivie, Californie, Chili, Pérou.....	56	40	36	21	22	17
Colonies, États-Unis du Nord, Australie, Brésil, Canada, Chi- ne, Cuba, Mexique (voie d'Angleterre).	47	37	29	18	22	16
États romains.....	53	38	34	20	24	16
Royaume d'Italie....	42	37	26	16	22	15
Grèce.....	44	36	27	17	22	15
Pays-Bas.....	44	35	27	17	22	15
Danemark. ....	44	35	25	16	21	15
Autriche, Bavière, Bade, Prusse, Polo- gne, Russie, Saxe, Suède.....	45	35	28	18	21	15
Sicile .....	42	37	26	16	22	15
Suisse .....	45	36	25	16	21	15
Turquie, Syrie, Égypte	44	36	27	17	21	15



