

thes de leur localité. Mais, étrangers aux habitudes et aux termes de la nouvelle doctrine, ils éprouvent souvent de la difficulté à formuler leur demande d'une façon claire et précise. Dans le but de leur faciliter la tâche, nous allons consigner ici quelques renseignements sur la composition des boîtes ou collections homœopathiques.

On emploie, en homœopathie, 240 substances environ. Chacune d'elles existe, comme nous l'avons dit, à 30 degrés ou dilutions; mais parmi ces 30 dilutions, il en est cinq qui sont plus particulièrement prescrites par les médecins (6°, 12°, 18°, 24°, 30°); parmi ces cinq, trois peuvent suffire pour une collection de moyenne importance (6°, 18°, 30°); si l'on tient à restreindre sa provision, on peut se borner à deux dilutions, l'une basse (6°), l'autre élevée (30°); enfin, on peut encore ne se procurer qu'une seule dilution, mais dans ce cas on est très-incomplètement approvisionné, et il est impossible de répondre à la plupart des besoins de la pratique.

Ce que nous venons de dire s'applique à la fois aux globules médicamenteux et aux dilutions liquides; il est nécessaire de posséder les médicaments sous les deux formes, puisque les médecins prescrivent tantôt des globules, tantôt des atténuations liquides.

De plus, il est quelques substances qui sont fréquemment employées en *teintures mères*, comme : *cannabis, thuya, petroselinum, secale, rocus, cina, millefolium*, etc. :... d'autres qui ont usitées en *triturations*, comme : *mercu-*

rius solubilis, mercurius vivus, sulfur, hepar sulfuris, spongia tosta, arsenicum album, etc.; il faut avoir ces substances à sa disposition.

Nous avons dit qu'on emploie 240 remèdes environ; mais sur ce nombre il n'y en a guère que 100 ou 150 qui soient fréquemment demandés; les autres ne sont prescrits qu'exceptionnellement; d'où il suit qu'on peut s'en tenir aux 100 ou 150 les plus importants, lorsqu'on veut limiter sa collection.

À côté de ces collections plus ou moins volumineuses, qui servent à l'exécution des formules, nous devons placer les petites boîtes portatives, dites *de poche*, qui peuvent, dans quelques cas, être utiles aux pharmaciens, mais qui sont plus particulièrement destinées aux médecins ou aux gens du monde qui désirent avoir sous la main, pour les cas pressants, quelques agents médicamenteux.

Les boîtes portatives ne renferment, en général, que des globules; ils sont placés dans de toutes petites bouteilles appelées *tubes*, qui contiennent environ 150 globules. Le nombre des tubes varie, dans ces boîtes, depuis 24 jusqu'à 240.

De ce qui précède, il résulte qu'on peut composer une collection homœopathique de vingt façons différentes, suivant la localité que l'on habite, suivant le but que l'on désire atteindre, suivant la somme que l'on veut dépenser.

(Voir le *tarif des médicaments homœopathiques*, à la fin du tarif général.)

CHIMIE PHARMACEUTIQUE

ANALYSE (1) (V. Documents chimiques, pages 51 à 82).

Spécifier les caractères différentiels des corps, décomposer en ses éléments un corps ou un assemblage quelconque de corps, connaître la nature des composants, et même jusqu'à leurs proportions : tel est, dans son acception la plus générale, le but de l'*analyse chimique* (du grec *ἀνά, singulativim*, et de *λύω, je dissous, je délité*). — Lorsqu'on se propose seulement d'établir le nombre et la nature des différentes espèces de substances existant dans un composé donné, l'analyse est

dite *qualitative*. — Lorsqu'on veut, en outre, connaître les proportions respectives de chacune des substances indiquées dans un corps par l'analyse qualitative, l'analyse est dite *quantitative*. — L'analyse est dite *minérale* ou *inorganique*, lorsque la matière à analyser appartient au règne minéral; lorsqu'elle appartient au règne végétal ou au règne animal, l'analyse est dite *organique*.

ANALYSE MINÉRALE OU INORGANIQUE. — Elle s'exécute par voie sèche ou par voie humide.

Voie sèche. — Les essais par la voie sèche se font toujours sous l'influence du feu. Les matières que l'on a à séparer sont chauffées

(1) L'article ANALYSE du Dictionnaire des Dénominations chimiques, de MM. A. CHEVALLIER, CH. LAMY et ED. ROUSQUET, nous a été d'un grand secours dans l'élaboration de ce chapitre.

seules ou mélangées avec d'autres substances dites *réactifs de la voie sèche*, et distinguées généralement par la dénomination de *flux* ou *fondants*. Berthier divise les réactifs de la voie sèche en cinq classes : les *réducteurs* ou *réductifs* (chaleur, carbone, hydrogène, etc.); les *oxydants* (oxygène, litharge, peroxyde de manganèse, azotate de potasse, etc.); les *désulfurants* (carbone, fer, alcalis, caustiques, etc.); les *sulfurants* (soufre, cinnabre, galène, etc.); les *fondants* (silice, chaux, magnésie, alumine, borax, acide borique, carbonates de potasse, de soude, de baryte, etc.). Lorsqu'on soumet, dans un creuset, à l'action d'une forte chaleur, la matière à analyser mélangée avec l'un des corps que l'on vient de citer, il s'effectue dans la masse une scission; on obtient des *scories* ou masses plus ou moins vitrifiées, retenant les corps étrangers dissous dans l'excès du fondant, et un dépôt ou *culot* de métal, de sulfure, qui doit se séparer nettement de la scorie. Si l'on a un ou plusieurs corps non oxydables, mélangés ou combinés avec des corps oxydables, on chauffe le tout avec un agent oxydant, et suivant que les corps à oxyder forment une base ou un acide, l'agent oxydant doit être accompagné d'un oxyde ou d'une base de telle nature, dans tous les cas, que le composé résultant soit fusible. — Au lieu d'oxyder les corps, on peut dans le même but les sulfurer. — Lorsque les corps sont oxydés, on emploie des agents réducteurs capables d'enlever l'oxygène. Mais parmi les corps réductibles, il en est qui perdent cette propriété, en présence de certains corps; dès lors, on peut, suivant les cas, s'opposer à leur réduction ou la faciliter, dans le but de séparer les corps que l'on veut isoler. — La réduction d'un oxyde métallique qui se trouve mélangé ou combiné avec l'acide silicique, peut être favorisée par l'addition d'une base puissante irréductible qui, en s'emparant de l'acide silicique, peut former avec ce dernier un silicate fusible, et mettre l'oxyde métallique en liberté. — Pour séparer deux oxydes réductibles (*oxyde de fer* et *oxyde de cuivre*), l'intervention d'un acide fixe (*acide borique*, *acide silicique*) devenant un obstacle à la réduction de l'un d'eux en détermine la séparation. — Si au lieu de composés oxydés, on a à séparer des composés sulfurés ou chlorurés, il faut de même rechercher quels sont les corps qui peuvent enlever le chlore ou le soufre, en mettant les métaux en liberté.

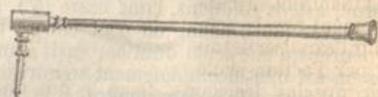
Pour certains métaux (*or*, *argent*), on emploie une méthode plus simple, fondée sur la propriété que possèdent les coupelles de poudre d'os calcinés de n'être perméables qu'à certains corps, absolument comme un filtre de papier, qui ne laisse passer que les liquides

et retient les corps solides (*couppellation*). Lorsqu'on ne peut opérer que sur de petites quantités de matière, et que la nature de celle-ci le permet, on la mêle avec du *borax*, du *sel de phosphore*, ou un autre fondant, et on expose le tout à l'action de la flamme du chalumeau, en ayant soin d'examiner les colorations particulières qui se produisent. L'essai au chalumeau n'est guère employé que par les minéralogistes. Cependant voici quelques notions sur son emploi.

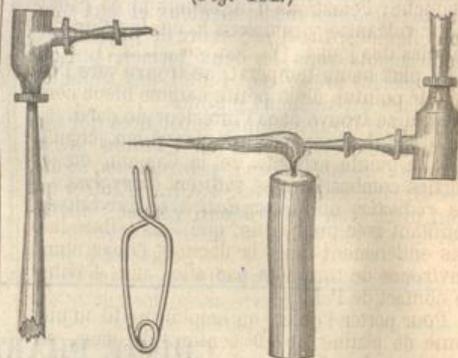
Essais au chalumeau.

Instrument employé aux essais pyrognostiques (fig. 151 et 152) sur les substances inor-

(Fig. 151.)



(Fig. 152.)



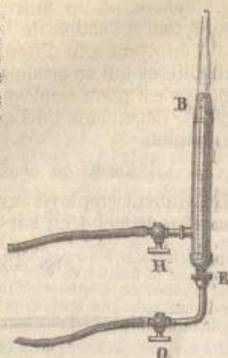
ganiques, pour essayer leur fusibilité, seuls ou avec des fondants, pour reconnaître, à l'aspect et à la couleur du composé vitreux, la nature des corps qui les composent.

C'est Swab, chimiste suédois, qui, le premier, en 1738, eut l'idée d'appliquer aux recherches chimiques, le *chalumeau*, employé depuis longtemps par les orfèvres et les bijoutiers pour souder les petites pièces d'or et d'argent. Depuis cette époque, Cronstedt, Bergmann, Gahn et Berzélius en ont beaucoup perfectionné l'emploi.

Le *chalumeau de Berzélius* (celui que représente la figure 151) est le plus souvent employé; pour s'en servir on place l'embouchure entre les lèvres, on gonfle les joues, et par la contraction des muscles buccinateurs, sans faire aucun effort de la poitrine, l'air est chassé, comme par un soufflet, dans le chalumeau,

dont la pointe est dirigée horizontalement et même un peu inclinée de haut en bas, sur la flamme d'une lampe ou d'une bougie, et produit une lance de flamme ou dard long et mince, avec lequel on peut à volonté obtenir une haute température, oxyder et désoxyder les combinaisons métalliques. Pour avoir un jet continu et régulier, il faut s'habituer à renouveler l'air dans la bouche, en l'inspirant successivement par le nez, pour l'expulser ensuite par l'action seule des muscles des joues. Dans le but d'éviter cette manœuvre difficile pour certaines personnes, M. A. Dupré a modifié le chalumeau à bouche; l'élasticité d'un manchon en caoutchouc vulcanisé y remplace la contraction des muscles des joues. (V. *Soc. ch.*, t. 22.)

(Fig. 153.)



La plus haute température, se trouve vers l'extrémité pointue de la petite flamme bleue conique qui se trouve dans l'intérieur du dard.

L'oxydation se produit lorsqu'on chauffe avec la pointe extrême de la flamme, où les parties combustibles se saturent d'oxygène. — La réduction ou désoxydation se produit en soufflant avec un bec fin, que l'on n'introduit pas entièrement dans la flamme, l'objet étant environné de tout côté par elle, afin d'éviter le contact de l'air.

Pour porter l'objet, on emploie un fil ou une lame de platine de 10 centim. de long, un morceau de charbon de bois blanc (pin, saule, etc.) à grain fin et sans fissures, un tube de verre, un petit matras, ou encore une pince. Les fondants les plus usités sont le carbonate de soude desséché, le borax calciné, le phosphate de soude et d'ammoniaque ou sel de phosphore, etc., etc.

Quand on veut avoir des températures plus élevées que celles données par le chalumeau ordinaire, qui permettent de fondre les corps les plus réfractaires, on se sert du chalumeau à gaz oxy-hydrogène, qui a reçu plusieurs modifications dans sa construction et, par suite, différents noms (*Chalum.* de Clarke, de Brook, de Neumann, etc.). Un chalumeau à gaz des plus employés actuellement est celui de MM. Sainte-Claire Deville et Debray (fig. 153), avec becs de platine. Si le jet de flamme du gaz oxy-hydrogène vient frapper sur un cylindre de chaux vive, celui-ci devient incandescent et produit une

lumière d'une grande intensité (*Lumière de Drummond*) qui a servi longtemps à éclairer les microscopes à gaz. Primitivement, Hare, de Philadelphie, avait obtenu, le premier, une lumière très-éclatante en dirigeant la flamme du chalumeau sur un fragment d'argile.

TABLEAU DOCIMASIQUE

INDIQUANT LA COLORATION DES GLOBULES OU PERLES DES DIVERS FONDANTS, COMBINÉS A LA CHALEUR DU CHALUMEAU, AVEC DES OXYDES MÉTALLIQUES SUIVANTS (1).

NOMS DES OXYDES	Flamm. ext. ou oxyd. sel de phosphore.	Flamm. int. ou déoxyd. sel de phosphore.	Flamm. ext. ou oxyd. borax.	Flamm. int. ou déoxyd. borax.
	Baryte.....	incolore.	incolore.	incolore.
Strontiane.....	—	—	—	—
Chaux.....	—	—	—	—
Magnésie.....	—	—	—	—
Glucine.....	—	—	—	—
Lithine.....	—	—	—	—
Yttria.....	—	—	—	—
Thoria.....	—	—	—	—
Zircone.....	—	—	—	—
Alumine.....	—	—	—	—
Silice.....	—	—	—	—
Acide molybdique.....	—	vert....	—	br. roug. jaune...
— tungstique.....	—	bleu....	—	gris....
— antimoniéux.....	jaunâtre.	incolore.	—	incolore.
— tantalique.....	bl. lait..	—	—	incolore.
— titanique.....	—	violet...	—	violet...
Oxyde tellurique.....	—	gris....	—	gris....
— zincique.....	—	—	—	—
— cadmique.....	—	incolore.	—	incolore.
— plombique.....	—	gris....	jaune...	—
— stannique.....	—	incolore.	incolore.	—
— chromique.....	vert....	vert....	vert....	vert ém..
— uranique.....	—	—	jaune...	vert....
— cuivrique.....	—	brun ou br. roug.	vert....	roug. br.
— argentique.....	jaune op.	gris ou incolore.	incolore.	gris....
— bisanthique.....	jaune...	gris....	—	—
— cérique.....	rouge...	incolore.	rouge...	incolore.
— ferrique.....	—	vert....	—	vert hlle.
— niccolique.....	—	rouge...	roug. br.	gris....
— cobaltique.....	bleu....	bleu....	bleu....	bleu....
— manganique.....	violet améthys.	incolore.	violet améthys.	incolore.

(V. BERZÉLIUS, De l'Emploi du Chalumeau, 1843. — AD. WURTZ, *dici. de chim.*, art. CHALUMEAU.)

(1) Pour obtenir les colorations indiquées dans ce tableau, on recourbe en crochet une des extrémités du fil de platine; on l'humecte avec un peu de salive, afin d'y faire adhérer une quantité minime de borax ou de sel de phosphore; puis, on y ajoute la dixième partie de son volume de l'oxyde en poudre fine; on expose à l'action du dard le petit crochet chargé du mélange; le réactif fond et, par le refroidissement, donne une perle opaque ou transparente, incolore ou colorée, suivant la nature de l'oxyde.

On peut dans certains cas se servir du Chalumeau, non seulement pour reconnaître les éléments contenus, mais même pour déterminer d'une manière approchée la proportion de ces éléments. Ces méthodes très-délicates ne remplacent pas les procédés ordinaires, mais elles peuvent quelquefois les suppléer ou les contrôler, surtout pour les essais d'argent, d'or, de cuivre, de plomb, de cobalt et de nickel (Voir le Tableau ci-contre).

On chauffe la matière au F. R. avec le sel de soude mêlé à du cyanure de potassium.

A	II se produit des globules métalliques fondus	Ces globules ne disparaissent pas au F. O.	Ils sont jaunes OR Ils sont blancs ARGENT			
		1° Ces globules s'oxydent et disparaissent sans produire d'aurole, par suite de la fixité du métal ou de son oxyde.....	Le métal est réduit, et le globule difficile à fondre est rouge CUIVRE Le globule facile à fondre est blanc et mal-léable ÉTAÏN			
A	II se produit des globules métalliques fondus	Ces globules disparaissent au F. O. en produisant une auréole sur le charbon autour du point chauffé, le métal ou son oxyde étant volatil.....	Cette auréole est blanche, volatile, le dard du chalumeau dirigé sur le cercle qu'elle forme, laisse voir dans le point chauffé la teinte noire du charbon ANTIMOÏNE			
			Cette auréole est fixe. La surface noire du charbon n'apparaît pas quand on dirige sur un point de l'auréole le dard oxydant du chalumeau; elle est colorée, soit à froid, soit à chaud, en jaune ou jaune rougeâtre qui se fonce par la chaleur..... <table border="0"> <tr> <td rowspan="2">Le globule métallique est cassant.....</td> <td>BISMUTH.....</td> </tr> <tr> <td>En s'oxyd. il colore la flam. en bleu.....</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Le globule est mal-léable</td> <td>En s'oxyd. il colore la flamme en vert.....</td> </tr> <tr> <td>Chauffée au F. R. elle ne colore pas la flamme en bleu clair.....</td> </tr> </table>	Le globule métallique est cassant.....	BISMUTH.....	En s'oxyd. il colore la flam. en bleu.....
Le globule métallique est cassant.....	BISMUTH.....					
	En s'oxyd. il colore la flam. en bleu.....					
Le globule est mal-léable	En s'oxyd. il colore la flamme en vert.....					
	Chauffée au F. R. elle ne colore pas la flamme en bleu clair.....					
A	II se forme des vapeurs qui se déposent sur le charbon en produisant une auréole.....	1° Cette auréole est volatile et disparaît au feu du chalumeau, la place chauffée reprend l'aspect du charbon,....	Elle disparaît sans se fondre, Chauffée au F. R. elle ne colore pas la flamme en bleu clair..... ANTIMOÏNE Elle fond d'abord en gouttelettes incolores qui ne disparaissent qu'à une tempér. plus élevée et les bords de la flamme réductrice sont colorés en vert TELLURE			
		2° Cette auréole n'est pas volatile	Elle est jaune à chaud, mais redevient blanche par le refroidissement ZINC Elle est jaune rougeâtre à chaud, jaune foncé à froid CADMIUM			
B	II ne se forme pas de globules métalliques, le métal étant infusible, volatil ou irréductible.	Ces paillettes sont blanches.....	Le métal chauffé au F. O. donne une perle rouge à chaud, jaune à froid..... FER			
			La matière donne avec le B. une perle grise..... NICKEL Avec B. et S. Ph. perle bleu foncé COBALT			
B	II ne se produit pas de vapeurs et il ne se forme pas d'aurole.	Ces paillettes ou les poussières métalliques sont de couleur grise.....	Elles ne sont pas attirables à l'aimant MOLYBDÈNE La perle n'est pas colorée en bleu foncé TUNGSTÈNE			
			La perle est jaune au F. O., verte au F. R.; elle conserve sa couleur en se refroidissant MERCURE AMMONIAQUE URANE			
B	II ne se produit pas de vapeurs et il ne se forme pas d'aurole.	1° La matière chauffée au F. R., écrasée dans le mortier d'agate et soumise à la lévigation donne des paillettes d'aspect métallique.	La perle est jaune au F. O., verte au F. R.; elle conserve sa couleur en se refroidissant MERCURE AMMONIAQUE URANE			
			La perle est jaune au F. O., verte au F. R.; elle conserve sa couleur en se refroidissant MERCURE AMMONIAQUE URANE			
B	II ne se produit pas de vapeurs et il ne se forme pas d'aurole.	2° On ne trouve après la lévigation rien qui ait l'aspect métallique; on chauffe la matière dans un petit tube en verre avec un peu de sel de soude.	Perle jaune à chaud, incolore par refroidissement, rougit en se refroidissant TITANE			
			Perle jaune à chaud..... CÉRIUM Perle vert jaunâtre à froid, rouge foncé ou jaune à chaud, ne change pas de nuance par l'act. réduct. de l'étain... CHROMÈNE La perle saignée est faiblement colorée en jaune au F. O., elle devient au F. R. brune à chaud, verte à froid... VANADIUM La perle obtenue au F. O. est violette, incolore au F. R. MANGANÈSE Perle incolore devenant blanc d'email par refroidissement..... TANTALE			
B	II ne se produit pas de vapeurs et il ne se forme pas d'aurole.	3° On ne trouve après la lévigation rien qui ait l'aspect métallique; on chauffe la matière dans un petit tube en verre avec un peu de sel de soude.	Elle éprouve une color. bleue qui se manifeste surtout après le refroidissement. On observe après le refroidissement une coloration en rouge incarnat ALUMINE Elle se colore en gris obscur ou en noir par l'addition d'un excès de cobalt... MAGNÉSIE Elle ne produit pas d'action spéciale et ne colore pas la flamme..... GUCINE Rouge carmin..... YTRIA Jaune rougeâtre..... ZIRCON Vert jaunâtre..... THORIUM Jaune pur..... STRONTIANE Violet..... CHAUX Violet rouge..... BARYTE Rouge pourpre..... SOUDE Bleu..... POTASSE RUBIDIUM LITHIUM CÆSIUM			
			Elle éprouve une color. bleue qui se manifeste surtout après le refroidissement. On observe après le refroidissement une coloration en rouge incarnat ALUMINE Elle se colore en gris obscur ou en noir par l'addition d'un excès de cobalt... MAGNÉSIE Elle ne produit pas d'action spéciale et ne colore pas la flamme..... GUCINE Rouge carmin..... YTRIA Jaune rougeâtre..... ZIRCON Vert jaunâtre..... THORIUM Jaune pur..... STRONTIANE Violet..... CHAUX Violet rouge..... BARYTE Rouge pourpre..... SOUDE Bleu..... POTASSE RUBIDIUM LITHIUM CÆSIUM			

NOTA. — Dans ce tableau, F. R. signifie feu réducteur; F. O., feu oxydant; B., Borax; S. Ph., sel de phosphore.

- Chauffé avec B. sur fil de platine ou dans une coupelle, il est réduit sans se dissoudre et peut être fondu en bouton. Si le verre était *bleu* et qu'il devienne *rouge* par l'addition de l'étain, l'or était cuivreux; au chalumeau de gaz tonnant, auréole pourpre. Il se produit une auréole grise peu sensible par suite de la forte chaleur du chalumeau à gaz tonnant. Chauffé sur B. avec fil de platine, l'oxyde se dissout et se réduit en partie; le verre chauffé au F. R. devient *grisâtre* par suite de la réduction de l'argent, mais le verre devient ensuite limpide par suite de la précipitation de l'argent qui se réduit en bouton. Si le verre était *bleu* et devient *rouge* par l'addition de l'étain, l'argent était cuivreux.
- L'oxyde se fond en un globe noir avant de se réduire. Le globe métallique ou la croûte de cuivre réduit se colore en *brun noir* par l'oxydation. Le B. donne à chaud un verre *vert* qui devient *bleu tendre* par le refroidissement. Ce verre chauffé au F. R. ou additionné d'étain se colore en *rouge foncé* et devient opaque. Il redevient *bleu* au F. O. Il colore la flamme en *vert* ou *bleu* avec HCl.
- L'ac. stannique blanc devient *lumineux* sur le charbon, mais sans se fondre. Il se dissout lentement dans B. en un verre incolore et limpide qui reste tel après le refroidissement. Quand ce verre fortement saturé est refroidi et chauffé ensuite au rouge sombre, il devient opaque et présente une cristallisation confuse. Il produit une couleur *bleu verdâtre* avec le nitrate de cobalt. Au F. R. il peut produire un globe d'étain; il détermine l'effervescence du sel de soude.
- Colore la flamme en *bleu verdâtre*. L'oxyde se dissout dans le B. en donnant un verre *jaune* à chaud, presque incolore à froid, qui devient *gris* par la réduction de l'antimoine et incolore par sa vaporisation. L'étain opérant la réduction de l'antimoine rend le verre *gris* ou même *noir*.
- L'oxyde se dissout facilement dans B. et donne un verre limpide *jaune* à chaud, incolore à froid. Saturé, ce verre est *jaune rougeâtre* à chaud, *jaune* par refroidissement et opalin après refroidissement complet. Au F. R., ou après addition d'étain, ce verre est rendu *gris* par le bismuth réduit. Il devient incolore et clair quand le bismuth est précipité. Avec S. Ph., le verre saturé devient *blanc d'émail* par le refroidissement.
- L'oxyde se fond en un verre transparent d'un beau *jaune foncé*. Il se dissout dans B. en un verre *jaune* à chaud et incolore après le refroidissement. Par surcharge d'oxyde, le verre peut devenir *opaque* et *blanc d'émail* par le refroidissement.
- Ce verre est pur et monochromatique. V. l'examen au spectroscope.
- V. ci-dessus les caractères de l'antimoine. Si l'on indique ce métal à cette place, c'est que sa facile oxydabilité et la volatilité de son oxyde peuvent avoir empêché de constater la formation de globules métalliques.
- L'oxyde tellurique se dissout dans le B. en un verre limpide et incolore qui devient *gris* par suite de la réduction. Le verre fourni par la soude sur le fil de platine est limpide et incolore à chaud. Il devient *blanc* par le refroidissement.
- L'oxyde chauffé au F. O. devient *jaune* à chaud et *blanc* par le refroidissement. Il répand de l'éclat et disparaît au F. R. Il donne avec B. un verre limpide qui, saturé d'oxyde, peut devenir opaque au flamber. Avec S. Ph. le verre saturé devient *blanc d'émail*. Couleur verte avec le nitrate de cobalt.
- L'oxyde donne avec B. un verre limpide jaunâtre, presque incolore par le refroidissement. A un degré moyen de saturation, le verre peut devenir laiteux au flamber. Saturé d'oxyde, il devient opaque et blanc par le refroidissement.
- PALLADIUM, RHODIUM, IRIIDIUM. Ces métaux ne peuvent être distingués les uns des autres par le procédé d'analyse au chalumeau. Ce verre prend au F. R. ainsi que par l'addition de l'étain une teinte *verte*. Mêmes phénomènes avec S. Ph., mais les couleurs disparaissent par le refroidissement plus tôt qu'avec B.
- Donne avec B. un verre *violé* à chaud, *rouge brun pâle* par le refroidissement. Le verre saturé est violet foncé dans la flamme et rouge brun après refroidissement. Au F. R. le nickel se réduit et la perle devient *grise*. Par un feu prolongé, le nickel se rassemble et la perle devient incolore.
- La perle saturée est *bleue*, si foncée qu'elle paraît noire. Nuance plus faible avec S. Ph. La perle obtenue avec les 2 fondants reste bleue au F. R.
- Une petite quantité d'acide molybdique donne une perle limpide au B.; une plus grande proportion donne verre *jaune* à chaud, incolore après refroidissement; une plus grande proportion rend verre *jaune obscur* à chaud, opalin par refroidissement, plus grande proportion donne verre *rouge* à chaud, qui devient *bleu gris opalin* par refroidissement. Il devient opaque au F. R. Le verre formé par S. Ph. au F. O. et par addition d'étain est *vert coloré* comme par oxyde de chrome. — Colore la flamme en *vert jaune*.
- L'acide tungstique est infusible au F. O. Il se dissout facilement en verre limpide. Plus grande proportion donne verre *jaune* à chaud, qui plus saturé d'oxyde devient spontanément *blanc d'émail* par refroidissement. Le verre de S. Ph. se colore au F. R. en bleu par le tungstate de fer est rouge de sang. L'étain colore ce verre en bleu ou en vert, si le fer est en quantité considérable. Ces globules peuvent être réunis en un globe plus gros par la pression, surtout quand on les mouille avec HCl.
- Les sels ammoniacaux colorent la flamme en violet.
- Le verre *jaune*, saturé d'oxyde, devient opaque au flamber et prend l'aspect d'un émail *jaune*; le verre peut devenir *vert* au F. R. Saturé, il peut même devenir noir. Avec S. Ph., le verre du F. R. est d'une couleur *verte* plus vive.
- L'acide titanique jaunît par la chaleur, fond avec B. en verre limpide, incolore à chaud; la quantité d'acide titanique allant croissant, le verre devient *jaune* à chaud, puis *blanc d'émail* au flamber, puis opaque spontanément par le refroidissement. Au F. R. ce verre devient *jaune*, *jaune foncé* ou *brun*. Le verre saturé prend au flamber l'aspect d'un émail *blanc*; avec S. Ph. verre *jaune* à chaud, *rouge* en refroidissant et *violet* par refroidissement complet. L'acide croissant, le verre devient si foncé qu'il est opaque. S'il contient du fer, il devient brun-jaune et même *brun-rouge*. Une addition d'étain fait disparaître la couleur due au fer et ramène au violet. L'acide titanique forme avec le sel de soude un verre limpide qui, cessant d'être chauffé, cristallise et dégage une vive lumière quand il se solidifie.
- Avec B. au F. O. donne un verre *jaune* assez semblable à celui du fer au F. R. Avec S. Ph., verre incolore à chaud et à froid, ce qui le distingue du fer.
- Avec les 2 fondants et tous les feux il se produit une perle d'un beau *vert* quand elle est refroidie; la potasse n'empêche pas cette coloration; mais elle est masquée par la présence de la soude.
- Avec les 2 fondants au F. R. on obtient un verre qui chargé de matière semble *brun* à chaud, mais par refroidissement donne une teinte *verte* analogue à celle du chrome, devient incolore ou à peine coloré en *jaune* au F. O., ce qui le distingue du chrome. La matière chauffée avec un mélange de soude et de nitre donne du manganate *vert*.
- Aux 2 feux avec les 2 fondants, verre incolore qui, très-chargé de matière, devient avec B. opaque au flamber et *blanc d'émail* par refroidissement.
- Le phosphate de chaux jouit aussi de la même propriété.
- Brille dans la flamme. Avec B. verre limpide qui se trouble au flamber. Avec S. Ph. même chose. Le verre peut devenir *blanc de lait* par refroidissement.
- Avec B. verre limoide qui saturé complètement devient opaque au flamber et par le refroidissement.
- Mêmes phénomènes.
- Répand lumière plus vive qu'aucun autre corps, surtout quand elle a été préparée par le sulfate.
- Une petite quantité se dissout aux 2 feux et avec les 2 fondants en un verre limpide qui ne devient pas opaque au flamber quand il a été maintenu transparent par refroidissement. Il devient *blanc de lait* par refroidissement quand il a été complètement saturé.
- Cette flamme s'observe surtout quand la matière a été humectée avec HCl. Raies caractéristiques au spectroscope.
- Elle répand une vive lumière. Réactions alcalines avec B. Verre clair qui se trouble au flamber. Ce verre saturé cristallise, mais ne devient jamais *blanc de lait* comme la baryte et la strontiane. Raies au spectroscope.
- Cette flamme s'observe surtout quand on a humecté de HCl. Le carbonate donne avec B. une perle *blanc d'émail* au flamber et qui devient opaque par le seul refroidissement.
- Ces 2 bases animes à l'état caustique fondent sur la lame de platine sans l'altérer. Les sels ammoniacaux colorent aussi la flamme en violacé.
- Susceptible d'être distingué, par les raies du spectroscope, du potassium qui colore, comme lui, la flamme en *rouge violacé*.
- Cette base chauffée au rouge sur la lame de platine lui fait perdre son poli et la rend mate. — Raies au spectroscope.
- La flamme est bleue. Raies caractéristiques au spectroscope dans la bande bleue. L'INDIUM donne aussi une couleur bleue, mais monochromatique. Le GALLIUM est dans le même cas.

Voie humide. — Dans cette méthode, on a pour but de séparer, par un liquide ou *dissolvant*, un certain nombre de corps solubles d'avec d'autres corps insolubles dans ce même liquide; ce n'est que dans quelques circonstances particulières que l'on est obligé de séparer des corps gazeux ou gazéifiables d'avec d'autres corps fixes, dans des conditions de température déterminées. — On commence généralement par dissoudre les corps à analyser, puis, à l'aide de réactifs, on forme des combinaisons insolubles ou précipités, de composition connue, qu'il est toujours facile de séparer, par filtration, du reste de la liqueur, et que l'on pèse après en avoir opéré le lavage et la dessiccation. *Frésenius*, analyse chimique (1875) qualitative et quantitative, trad. *Forchomme*.

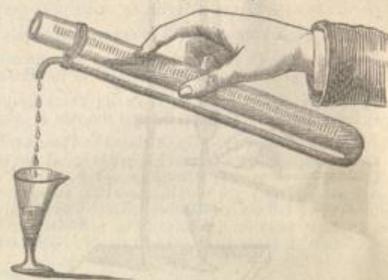
— Des acides énergiques, tels que les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, l'eau régale, etc., sont les dissolvants le plus fréquemment employés; on verse ensuite dans la dissolution différents réactifs pour précipiter successivement les substances qui s'y trouvent. Le choix des réactifs varie beaucoup avec la nature des corps dissous; on peut dire cependant que, dans la plupart des cas, les alcalis, l'acide sulfhydrique, le sulfhydrate d'ammoniaque, les carbonates alcalins, suffisent pour séparer et précipiter successivement les corps ou les mélanges de corps sur lesquels porte l'opération. — Il est certaines solutions métalliques qui, mises en contact avec un autre métal, laissent précipiter celui qu'elles renferment, si ce dernier est moins électro-positif. Ainsi, une solution de sulfate de cuivre, dans laquelle on plonge une lame de zinc ou de fer, laisse précipiter à l'état métallique tout le cuivre qu'elle contient, et l'échange contre une quantité proportionnelle de zinc ou de fer. Il n'y a donc qu'à peser le cuivre précipité pour connaître la quantité qui était renfermée dans le sulfate, et on doit aussi, comme contre-épreuve, estimer la perte du poids que la lame de zinc ou de fer a éprouvée; car le rapport entre le cuivre précipité et le zinc ou le fer qui a pris sa place, est constant. Enfin, l'emploi de liqueurs normales ou titrées (*analyse volumétrique*, — V. *Rev. pharm.*, 1857-58. — V. MOHR, *Traité d'anal. chim. à l'aide de liq. titrées*, 1857; POGGIALE, *Traité d'anal. chim. par la méth. des vol.*, 1858; BOLLEY, *Manuel prat. d'essais chim.*, 1869; Ad. WURTZ, *dict. de chim.*, t. I, p. 253-268; J. *ph.* 1856-1875) permet de supprimer les pesées, et d'arriver promptement au résultat désiré. Par ce mode d'analyse volumétrique, on évite, en outre, l'altération ou le changement de poids

(1) Il serait à désirer que le pharmacien eût dans son officine avec un microscope, des solutions titrées choisies,

que présentent certains précipités pendant le temps de leur lavage et de leur dessiccation (1).

Dans ces essais par la *méthode des volumes*, on se sert, pour mesurer par de très-petites fractions, la quantité d'une liqueur titrée nécessaire à saturer, décomposer, etc., une autre liqueur soumise à l'expérience; on se sert, disons-nous, d'instruments appelés *burettes*, dont on a proposé plusieurs modèles, parmi lesquels le plus employé est la *burette de Gay-Lussac* (fig. 154 et 155) de 100 c.

(Fig. 154.)



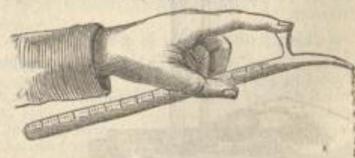
cubes div. par centimètre cube; de 50 c. cubes, par demi-centimètre cube; de 25 c.

(Fig. 155.)



cubes, par dixième de centimètre cube. Viennent ensuite la *burette anglaise* (fig. 156);

(Fig. 156.)

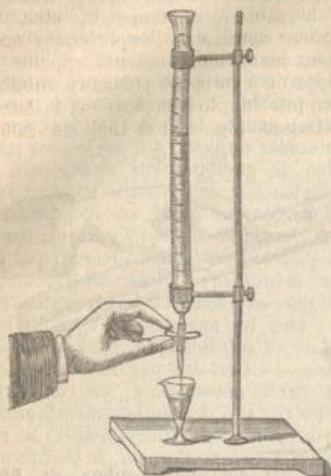


la *burette de M. Mohr* (fig. 157), d'égales divisions, qui a été modifiée par M. Blondlot

pour faire rapidement, par les méthodes volumétriques, l'essai des produits chim. qui lui sont livrés par l'industrie.

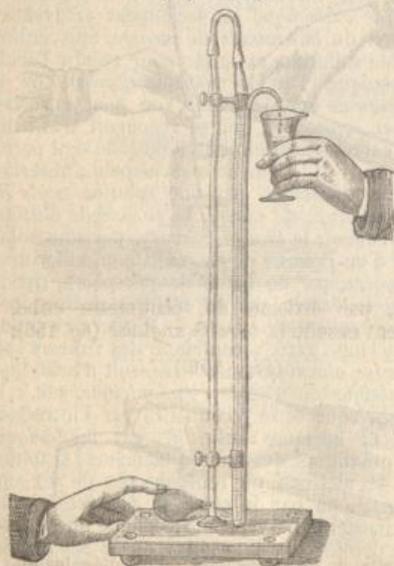
(V. J. ph. 1861); et la burette de M. Hércé-Mangon (fig. 158). C'est en pressant avec le doigt sur une poire en caoutchouc, qu'on verse

(Fig. 157.)



la solution normale dans le liquide à saturer; ici, la burette reste immobile sur son support

(Fig. 158.)



dont la tubulure inférieure s'adapte avec la sphère en caoutchouc qui est percée d'un petit trou, tenant lieu de soupape, laissant rentrer

à volonté l'air qu'on en a expulsé. Les autres instruments nécessaires aux essais par liqueurs titrées, sont des vases ou carafes ou ballons gradués, des tubes gradués, des vases à saturation, des agitateurs en verre, des pipettes diverses graduées et jaugées de 1 à 100 centimètres cubes (fig. 159).

Sans entrer ici dans tous les détails que comporte l'analyse chimique, et avant de parler de chaque genre spécial d'analyse, voici sommairement la série d'opérations à peu près

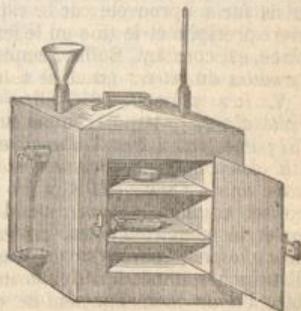
(Fig. 159.)



communes à toutes les analyses. Si le corps à analyser est solide, on commence par lui faire subir une *division mécanique* au moyen de mortiers de porphyres, de limes, etc., puis on en *pèse* exactement une certaine quantité variant de 2 à 5 gram., quelquefois moins, très-rarement plus. On le met ensuite en contact avec les agents qui doivent en opérer la *dissolution*

totale ou partielle, soit par la voie humide (*dissolvants*), soit par la voie sèche (*attaques au creuset d'argent ou de platine*). La dissolution étant faite, on opère les *précipitations successives* à l'aide de réactifs appropriés; et après avoir eu soin de s'assurer qu'on a employé une quantité suffisante de liquide précipitant, on procède au *lavage* du précipité par *décantation* ou sur des filtres. Dans tous les cas, on reconnaît qu'il est terminé lorsque les eaux du lavage ne contiennent plus aucune trace de matières étrangères mêlées aux pré-

(Fig. 160.)



cipités, ou du réactif employé à la précipita-

tion; et toutes les fois qu'il reste encore en dissolution quelques matières des corps que l'on analyse, on réunit les eaux de lavage à la liqueur même. On dessèche ensuite le précipité sur le filtre même, soit à l'étuve (*ex.* : *Etuve à huile de Gay-Lussac, fig. 160*), soit dans le vide sec, et l'on déduit du poids total celui du filtre, connu d'avance par la pesée préalable d'un filtre de même poids et bien desséché. Si le précipité peut résister sans s'altérer à l'action d'une haute température, on le chauffe au rouge avec le filtre, soit dans une petite capsule de porcelaine, soit dans un creuset d'argent ou de platine, pesé avant et après la calcination; la différence de poids donnera la quantité de précipité. Mais lorsque ce dernier, quoique pouvant supporter une chaleur rouge, sera susceptible d'être altéré par les principes du filtre, on en détachera la plus grande quantité possible, on la calcinera au rouge, et ce qui restera sur le filtre sera déterminé comme précédemment; ou bien lorsqu'on pourra régénérer en quelque sorte la partie du précipité qui aura été attaquée ou réduite par les matières du filtre, on incinérera ce dernier dans une petite capsule de porcelaine placée dans le moule d'un fourneau de coupelle; c'est ainsi que lorsqu'on a à peser du *chlorure d'argent*, on peut incinérer le filtre dans une capsule avec la portion de précipité qui y reste adhérente, en ayant soin d'y faire arriver une atmosphère de *chlore* qui reforme incessamment le chlorure d'argent à mesure qu'il est réduit par les matières organiques du filtre.

Analyse des gaz. — Certains gaz ne peuvent se trouver dans un mélange en même temps que certains autres: il y a entre eux une *incompatibilité* par suite de laquelle la présence d'un gaz exclut celle d'un ou de plusieurs autres: d'où il résulte que le nombre des gaz qui peuvent se rencontrer ensemble est assez limité. — Ainsi le *chlore* est incompatible avec tous les *gaz hydrogénés*, le gaz acide chlorhydrique excepté; les acides *hypochloroux* et *hypochlorique* sont incompatibles avec tous les *gaz hydrogénés*, sans exception; l'*acide sulfureux* agit tantôt comme oxydant (*Ex.* : avec l'*hydrogène sulfuré*, l'*hydrogène phosphoré*), tantôt comme un corps avide d'oxygène (*Ex.* : avec l'*ammoniaque*, le *bioxyde d'azote*); le *gaz ammoniac* est incompatible avec tous les *gaz acides*, il y a formation d'un sel ammoniacal correspondant. — L'*oxygène* et le *bioxyde d'azote*, l'*oxygène* et l'*hydrogène phosphoré* offrent encore des exemples bien tranchés d'incompatibilité. — D'un autre côté, l'*hydrogène*, l'*oxyde de carbone*, sont compatibles avec tous les gaz, excepté le *chlore* et les *oxydes de chlore*; l'*azote* est com-

patible avec tous les gaz sans exception; il ne possède que des caractères négatifs. L'*incompatibilité* des gaz n'est pas toujours absolue, elle est souvent relative à la durée du contact, à la pression, à la température, à la présence ou à l'absence d'humidité, à la lumière, etc. Ayant donc égard, dans les recherches analytiques sur les mélanges gazeux, à l'incompatibilité que ces corps peuvent présenter entre eux, on procède à leur séparation par l'*eau*, la *potasse*; agents à l'aide desquels on isole les gaz acides de ceux qui ne le sont pas. La présence de quelques gaz acides peut aussi être décelée par des réactifs spéciaux; ainsi, l'*acide carbonique* peut se reconnaître par l'*eau de chaux*; l'*acide sulfhydrique*, par l'*acétate de plomb*; l'*acide fluosilicique*, par l'*acide borique cristallisé*; l'*acide sulfureux*, par l'*oxyde puce de plomb* ou le *peroxyde de manganèse*; tous les gaz acides, excepté les *gaz carbonique* et *sulfhydrique*, sont absorbés par le *borax*. — Certains gaz inabsorbables par l'*eau* et par la *potasse* sont, au contraire, absorbables par des *dissolutions métalliques* dont les oxydes sont réductibles. Ainsi, le *sulfate de cuivre*, l'*azotate d'argent*, le *bichlorure de mercure*, peuvent servir à distinguer l'*hydrogène arsénié*, l'*hydrogène phosphoré*, l'*hydrogène antimoné*. — Les gaz qui peuvent être oxydés sont séparables de ceux qui ne le sont pas. Un mélange d'*acide sulfureux* et d'*acide carbonique* est facilement analysé au moyen du *bichromate de potasse*, qui enlève l'*acide sulfureux* et laisse pour résidu l'*acide carbonique*. Par le *chlorure d'argent* ou le *chlorure de calcium fondu*, on peut absorber le *gaz ammoniac*, qui se reconnaît d'ailleurs aux caractères *alcalins* qu'il possède seul parmi les gaz. — L'*oxyde de carbone* peut s'absorber par le *potassium*, par une solution *acide de protochlorure de cuivre*; le *protoxyde d'azote*, par l'*alcool*; le *bioxyde d'azote*, par une solution d'un *protosel de fer* (sulfate ou chlorure); l'*oxygène*, par un bâton de *phosphore*, par le *bioxyde d'azote*, par les *sulfures alcalins*, par le *pyrogallate de potasse*. — Il peut arriver que le mélange gazeux contienne des *vapeurs* soit *aqueuse*, *alcoolique* ou *éthérée*, soit d'*acide hypozotique* ou d'*acide cyanhydrique*, etc.; la vapeur aqueuse se reconnaît par l'introduction de quelques bulles de *gaz fluoborique*, qui produiront des fumées blanches (si toutefois le mélange ne renferme pas de *gaz ammoniac*), ou par le *chlorure de calcium*, qui s'humectera. La vapeur alcoolique ou éthérée sera décelée par la *potasse* ou la *soude*, qui donneront à la distillation un produit spiritueux, etc. (V. le *tableau synoptique* ci-contre). — Soit, par exemple, à analyser un mélange d'*acide carbonique*, de *bioxyde d'a-*

Tableau synoptique des réactions qui servent à reconnaître la nature d'un Gaz isolé

Par le Professeur BALARD, de l'Institut.

Gaz non inflammables	absorbables par les alcalis	devenant acide au contact de l'air.....	BIOXYDE D'AZOTE.	
		ne devenant pas acides au contact de l'air	OXYGÈNE.	
		en rouge	la vapeur colore le sulfate ferreux en noir.....	PROTOXYDE D'AZOTE.
			la vapeur colore le sulfate ferreux en jaune en le suroxydant.....	AZOTE.
		en jaune	la solution agit sur l'ac. arsénieux avant de décolorer l'indigo.....	VAPEUR NITREUSE.
			la solution n'agit pas sur l'ac. arsénieux et décolore immédiatement l'indigo.....	BROME (vapeur).
		non fumeux à l'air	non acides	CHLORE.
			acides.....	AC. HYPOCHLOREUX.
		fumeux à l'air avec une flamme verte	le résidu de l'évaporation de cet alcool est fixe et repris par de l'alcool; il lui communique la propriété de brûler avec une flamme verte.....	— CHLOREUX.
			l'évaporation de l'alcool ne laisse aucun résidu qui, repris par l'alcool, lui communique la propriété de brûler avec une flamme verte.....	— HYPOCHLORIQUE.
Gaz inflammables	absorbables plus ou moins lentement par l'eau qui les dissout	le gaz est à réaction acide, il noircit de plomb; le chlore et les agents oxydants y produisent un dépôt.....	AMMONIAQUE.	
		le gaz n'est pas acide	CHLORURE DE CYANOGENÈ.	
		cet acide est volatil, le résidu de l'évaporation de sa solution aqueuse n'est pas acide.....	c'est de l'acide sulfureux; la potasse imbibée d'alcool ne l'absorbe pas immédiatement.....	AC. CARBONIQUE.
			ce n'est pas de l'acide sulfureux	— SU FUREUX.
		cet acide est fixe; le résidu de l'évaporation de sa solution aqueuse est acide.....	il est alcalin	— CHLOROCARBONIQUE (gaz phosphogène).
			de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique	FLUORURE DE BORE.
		le gaz brûle sans produire d'acide mélangé au chlore, il brûle sans la solution acide de protochlorure de cuivre.....	de l'ac. carbonique seulement.....	CHLORURE DE BORE.
			il brûle avec une flamme rose.....	FLUORURE DE SILICIUM.
		le gaz brûle sans produire d'acide mélangé au chlore, il brûle sans la solution acide de protochlorure de cuivre.....	il brûle avec une flamme blanche.....	AC. CHLORHYDRIQUE.
			il ne corrode pas le verre, et contenant de l'acide chlorhydrique, il précipite l'azotate d'argent.....	— BROMHYDRIQUE.
le gaz brûle sans produire d'acide mélangé au chlore, il brûle sans la solution acide de protochlorure de cuivre.....	il corrode le verre et ne précipite pas l'azotate d'argent.....	— IODHYDRIQUE.		
	le gaz ne s'enflamme pas spontanément à l'air.....	— SULFHYDRIQUE.		
le gaz brûle sans produire d'acide mélangé au chlore, il brûle sans la solution acide de protochlorure de cuivre.....	le gaz s'enflamme spontanément.....	— SÉLENHYDRIQUE.		
	il disparaît par l'hypochlorite de soude.....	— TELLURHYDRIQUE.		
le gaz brûle sans produire d'acide mélangé au chlore, il brûle sans la solution acide de protochlorure de cuivre.....	il disparaît par l'ac. azotique.....	MÉTHYLAMINE.		
	il ne disparaît pas par l'ac. azotique.....	OXYSULFURE DE CARBON.		
le gaz brûle sans produire d'acide mélangé au chlore, il brûle sans la solution acide de protochlorure de cuivre.....	il disparaît par l'ac. azotique.....	CYANOGENÈ.		
	il ne disparaît pas par l'ac. azotique.....	ETHERE MÉTHYLIQUE.		
le gaz brûle sans produire d'acide mélangé au chlore, il brûle sans la solution acide de protochlorure de cuivre.....	il est absorbé par le protochlorure de cuivre.....	SULFURE DE CARBONE (vapeur).		
	il est absorbé par le protochlorure de cuivre.....	ETHYLENE MONOCHLORÉ.		
le gaz brûle sans produire d'acide mélangé au chlore, il brûle sans la solution acide de protochlorure de cuivre.....	il est absorbé par le protochlorure de cuivre.....	FLUORURE DE MÉTHYLE.		
	il est absorbé par le protochlorure de cuivre.....	HYDROGENE PHOSPHORÉ (pur).		
le gaz brûle sans produire d'acide mélangé au chlore, il brûle sans la solution acide de protochlorure de cuivre.....	il est absorbé par le protochlorure de cuivre.....	HYDROGENE PHOSPHORÉ mélangé de PH ³ (2).		
	il est absorbé par le protochlorure de cuivre.....	HYDROGENE ARSENIÉ.		
le gaz brûle sans produire d'acide mélangé au chlore, il brûle sans la solution acide de protochlorure de cuivre.....	il est absorbé par le protochlorure de cuivre.....	HYDROGENE ANTIMONIÉ.		
	il est absorbé par le protochlorure de cuivre.....	HYDROGENE SILICIÉ.		
le gaz brûle sans produire d'acide mélangé au chlore, il brûle sans la solution acide de protochlorure de cuivre.....	il est absorbé par le protochlorure de cuivre.....	HYDROGENE.		
	il est absorbé par le protochlorure de cuivre.....	OXYDE DE CARBONE.		
le gaz brûle sans produire d'acide mélangé au chlore, il brûle sans la solution acide de protochlorure de cuivre.....	il est absorbé par le protochlorure de cuivre.....	PROPYLENE.		
	il est absorbé par le protochlorure de cuivre.....	BUTYLENE.		
le gaz brûle sans produire d'acide mélangé au chlore, il brûle sans la solution acide de protochlorure de cuivre.....	il est absorbé par le protochlorure de cuivre.....	ALLYLENE.		
	il est absorbé par le protochlorure de cuivre.....	ACÉTYLENE.		
le gaz brûle sans produire d'acide mélangé au chlore, il brûle sans la solution acide de protochlorure de cuivre.....	il est absorbé par le protochlorure de cuivre.....	ETHYLENE (gaz oléfiant).		
	il est absorbé par le protochlorure de cuivre.....	HYDRAURE DE BUTYLE.		
le gaz brûle sans produire d'acide mélangé au chlore, il brûle sans la solution acide de protochlorure de cuivre.....	il est absorbé par le protochlorure de cuivre.....	HYDRAURE DE PROPYLE.		
	il est absorbé par le protochlorure de cuivre.....	HYDRAURE D'ETHYLE.		
le gaz brûle sans produire d'acide mélangé au chlore, il brûle sans la solution acide de protochlorure de cuivre.....	il est absorbé par le protochlorure de cuivre.....	HYDRAURE DE METHYLE (gaz des marais).		
	il est absorbé par le protochlorure de cuivre.....			

(1) Vapeurs de corps assez volatils pour fonctionner, dans certains cas, comme des gaz.
 (2) Phosphore d'hydrogène liquide.

zote, de protoxyde d'azote et d'azote; un pareil mélange se rencontre toutes les fois que l'on traite une matière organique par l'acide azotique, et souvent il se forme en même temps de la vapeur cyanhydrique, dont la séparation serait préalablement opérée par le bioxyde de mercure, qui donnerait du cyanure de mercure. On absorbe l'acide carbonique par la potasse, puis le bioxyde d'azote par le sulfate de protoxyde de fer, et le résidu (protoxyde d'azote et azote) est brûlé avec l'oxyde de carbone; il se forme de l'acide carbonique qu'on absorbe par la potasse; reste l'azote dont on mesure directement le volume. A cause de ses propriétés négatives, on termine toujours une analyse par la détermination de ce dernier gaz. Il est des cas où la séparation directe devient, pour ainsi dire, impossible; on brûle alors le gaz avec un volume déterminé d'oxygène, et par la nature et la quantité des produits qui prennent naissance, on reconnaît quels sont les gaz qui composent ce mélange.

Un mélange de métalloïdes se présente rarement dans les analyses; en tous cas, si on applique à ce genre de recherches les connaissances que l'on possède sur les propriétés chimiques et physiques de chacun de ces corps, on parviendra à en opérer la séparation.

Quant à l'analyse des acides, des métaux, des alliages, des oxydes métalliques, elle rentre dans celle des composés salins, aux recherches desquels se ramènent, pour ainsi dire, presque toutes les analyses minérales par voie humide. — En effet, pour les mélanges d'acides, qui se présentent rarement, on suivra la méthode générale, c'est-à-dire qu'on les fera passer dans les combinaisons ou sels insolubles, de composition connue, dont le poids fera connaître, à l'aide d'un calcul facile, celui de l'acide. — Le mélange d'acides le plus fréquent à rencontrer est celui des acides sulfurique, azotique, et chlorhydrique. Il sera mis en contact et agité pendant quelque temps avec un excès d'oxyde d'argent très-divisé: l'acide chlorhydrique se précipitera à l'état de chlorure d'argent; au moyen de l'eau de baryte, l'acide sulfurique sera précipité à l'état de sulfate de baryte; restera l'acide azotique qui, combiné avec l'oxyde d'argent, pourra être isolé à l'état d'azotate d'argent. Le poids de chacun de ces sels (chlorure d'argent, sulfate de baryte, azotate d'argent) fera connaître celui des acides; il suffira d'une simple règle de proportion basée sur les équivalents chimiques.

Les mélanges d'oxydes ou de métaux (alliages) s'analysent par des procédés analogues. Pour la plupart des alliages on procède par

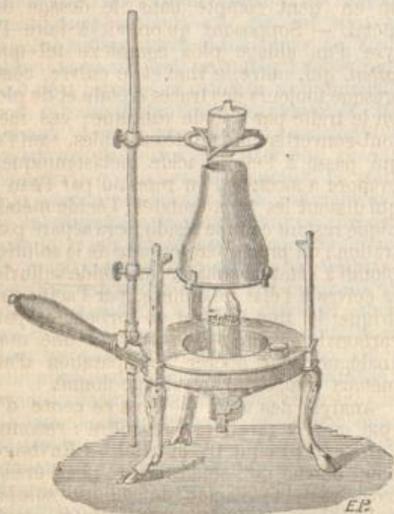
voie humide; pour d'autres, on a recours à la coupellation. Le plus généralement, on traite l'alliage réduit en limaille, par l'acide azotique, l'acide chlorhydrique, ou l'eau régale. Si l'alliage est composé de métaux que l'acide sulfhydrique précipite, on emploie l'un des deux derniers acides; si l'un des métaux s'oxyde, mais ne se dissout pas dans l'acide azotique, alors on emploie ce dernier. Si on a, par exemple, à analyser la soudure des plombiers (plomb et étain), ou l'alliage des caractères d'imprimerie (plomb et antimoine), en les traitant par l'acide azotique, le plomb se dissout dans les deux cas, et l'autre métal se précipite, savoir: l'étain à l'état d'acide métastannique, l'antimoine à l'état d'acide antimoneux; on évapore jusqu'à siccité, et l'on reprend le résidu par l'eau dist., l'azotate de plomb seul se dissout; on le précipite par un sulfate soluble. — Si on a un alliage, comme le métal d'Alger (étain et antimoine), composé de métaux s'oxydant tous les deux par l'acide azotique, on emploie l'eau régale, qui dissout les deux métaux; on ajoute de l'acide tartrique pour empêcher la précipitation du chlorure d'antimoine par l'eau, puis on met la dissolution en contact avec une lame d'étain, qui précipite l'antimoine sans toucher à l'étain dissous; la différence de poids de la lame avant et après l'expérience fait connaître celui de l'étain entré en dissolution dans la liqueur; on en tient compte dans le dosage de ce métal. — Supposons qu'on ait à faire l'analyse d'un alliage plus complexe tel que le laiton, qui, outre le zinc et le cuivre, contient presque toujours des traces d'étain et de plomb. On le traite par l'acide azotique; ces métaux sont convertis en azotates solubles, sauf l'étain qui passe à l'état d'acide métastannique, on évapore à siccité et on reprend par l'eau dist. qui dissout les trois azotates; l'acide métastannique restant comme résidu, sera séparé par filtration; on précipitera ensuite de la solution le plomb à l'état de sulfate, par l'acide sulfurique; le cuivre à l'état de sulfure, par l'acide sulfhydrique; le zinc à l'état de carbonate, par un carbonate alcalin. — On suivrait une marche analogue pour opérer la séparation d'autres métaux composant un alliage donné.

Analyse des sels. — Dans ce genre d'analyse, on a 2 questions à résoudre: reconnaître l'acide et reconnaître la base. — Envisagé au point de vue de l'acide, un sel peut présenter trois cas: 1° l'acide du sel est soluble et non gazeux (sulfates, hyposulfates, azotates, iodates, hyperiodates, perchlorates, phosphates, phosphates, hypophosphates, arsénates, chromates, vanadates, manganates, molybdates); 2° l'acide est insoluble ou peu soluble (antimoniates, antimonites, stannates, titanates, tung-

states, arsénites, silicates, borates); 3° l'acide est gazeux (azotites, bromures, bromates, chlorates, hypochlorites, carbonates, chlorures, fluorures, fluosilicates, fluoborates, sulfures, sulfites, hyposulfites, iodures, sélénures, cyanures). Les éléments dans lesquels se décomposent les acides servent ici de caractère différentiel.

Les silicates, qui se rencontrent si fréquemment dans les analyses, peuvent se présenter soit en combinaison soluble, soit en combinaison insoluble. Un silicate soluble traité par l'acide chlorhydrique, donne un précipité blanc gélatineux d'acide silicique. — Lorsque, dans la substance à analyser, dans une argile, par exemple, une partie de l'acide silicique est soluble dans les alcalis, on fait bouillir cette argile avec de la potasse, et on décompose par l'acide chlorhydrique le silicate de potasse formé. — Un silicate insoluble peut être attaqué ou inattaqué par les acides: un silicate insoluble et attaqué par les acides, tel que le silicate de fer des scories de forge, ou le silicate de chaux des verres à bouteilles, sera décomposé par l'acide chlorhydrique ou par l'acide sulfurique; un silicate inattaqué par les acides (feldspaths, émeraudes, zircons, grenats, etc.; verres, poteries, faïences, porcelaines, émaux, laitiers, etc.), est rendu atta-

(Fig. 161.)



quable en le fondant avec une base (potasse, soude, baryte, oxyde de plomb). Ordinairement on emploie le carbonate de potasse, de soude ou de baryte bien sec, dans la propor-

tion de 10 à 12 gram. environ pour 2 gram. de substance à analyser, porphyrisée avec soin. Le carbonate de baryte servira dans le cas où la substance à analyser sera reconnue renfermer de la potasse ou de la soude; car, dans l'analyse, l'obligation de mettre en évidence l'existence d'un corps, exclut dans les opérations l'emploi de ce même corps, ou même des composés qui pourraient le contenir.

— Ces sortes d'opérations, dites *attaques*, se font dans des creusets de platine, introduits eux-mêmes dans des creusets de terre; le tout est soumis, pendant vingt minutes ou trois quarts d'heure, à l'action d'un bon feu de forge ou d'un fourneau à vent. (On peut, dans certains cas et en opérant sur de très-petites quantités, faire cette attaque avec la *lampe de Berzelius* (fig. 161) à double courant d'air.) On forme ainsi un silicate soluble à base de potasse, de soude ou de baryte, que l'on décompose par l'acide chlorhyd.; celui-ci s'empare des bases, forme avec elles des chlorures solubles, et met à nu l'acide silicique; dans le cas d'une attaque par le carbonate de baryte, on sépare ensuite cette base par l'acide sulfurique. — *Davy* qui, le premier, avait remarqué que l'acide borique et les borates alcalins facilitaient, par leur propre fusion, celle des silicates alcalins ou terreux, proposa d'employer l'acide borique comme fondant. Si on avait, par exemple, un mélange de silicate de potasse, d'alumine, de fer, de manganèse et de chaux, il faudrait, après l'avoir finement pulvérisé, le mêler avec une suffisante quantité d'acide borique, et chauffer le tout à un feu de forge pendant une ou deux heures. Lorsque la masse sera entrée en fusion, la silice sera déplacée de ses combinaisons; si, après refroidissement, on fait bouillir avec de l'acide azotique, on dissoudra tous les borates formés, et la silice sera mise à nu, puis on procédera à la séparation des bases.

En spécifiant l'acide dans un sel, on détermine le genre auquel ce dernier appartient; l'espèce est déterminée quand on connaît la base. Envisagés sous le point de vue de la base, les sels peuvent être partagés en trois groupes: 1° sels ne donnant pas de précipité avec un sulfhydrate alcalin (sels ammoniacaux, sels de potasse, de soude, de lithine, de chaux, de strontiane, de baryte, de magnésie); 2° sels donnant un précipité incolore avec un sulfhydrate (sels d'alumine, de zinc, de manganèse); 3° sels donnant un précipité coloré avec un sulfhydrate (sels incolores: sels d'étain, d'antimoine, de plomb, d'argent, de bismuth, de mercure. — Sels colorés: sels de fer, de cobalt, de nickel, d'uranium, de cuivre, d'or, de platine, de chrome). Une fois le caractère de groupes déterminé, on reconnaît l'espèce par

l'essai des réactions particulières à chaque base. (Voy. les tableaux, p. 55-57 et les quatre *tabl. synoptiq.*, p. 58-73). Signalons le procédé de séparation de la potasse et de la soude, au moyen du perchlorate d'ammoniaque, recommandé par M. Schläesing (*V. J. ph. et Un. ph.* 1872).

Analyse des minerais et des minéraux. — On commence par déterminer la quantité d'eau que le minéral ou le minerai peut contenir, en chauffant à l'étuve un poids connu de ce dernier réduit en poudre très-fine; la perte, après l'opération, représente la quantité d'eau. On essaye ensuite si le minéral est soluble dans l'acide chlorhydrique, l'acide azotique ou l'eau régale. Dans le cas où cette solubilité n'a pas lieu, on procède d'une manière semblable à celle qui a été indiquée pour l'analyse des silicates, c'est-à-dire que l'on rend le minéral attaquant par les acides en le calcinant préalablement dans un creuset d'argent ou de platine (1), avec un fondant (*carbonates de potasse, de soude, de baryte; potasse caustique, oxyde de plomb ou les azotates correspondants; spath d'aur.*). La dissolution du minéral opérée, on isole la silice, s'il s'en trouve en résidu, puis on procède à la séparation des autres corps (acides et bases). Les réactifs généralement employés à cet effet sont : l'acide sulfhydrique, le carbonate et le sulfhydrate d'ammoniaque, les alcalis caustiques.

Les minerais peuvent se diviser en deux genres distincts : les uns sont des composés salins (*silicates, phosphates, carbonates*); les autres sont des *arséniures, sulfures, arsénio-sulfures*. Pour les premiers, le mode d'analyse rentre dans celui que l'on a indiqué pour les sels et les minéraux. Quant aux seconds, on commence généralement par les griller pour se débarrasser d'abord de la majeure partie du soufre et de l'arsenic qu'ils renferment. Le résidu du grillage est mêlé avec un excès d'azotate de potasse, puis calciné au rouge; tout l'arsenic passe à l'état d'acide arsénique, le soufre à l'état d'acide sulfurique; en traitant par l'eau, on dissout l'arséniate et le sulfate

(1) En passant, nous dirons qu'en vertu des propriétés chimiques du platine, on doit préserver les *creusets* de ce métal du contact immédiat du charbon de bois à des températures élevées, ni y exécuter d'opération qui entraîne la séparation l'ac. silicique; on ne doit jamais y chauffer ou fondre les alcalis caustiques, les azotates, notamment ceux des alcalis et des terres alcalines, les sulfures alcalins, ou les sulfates mêlés avec de la poudre de charbon, les métaux à l'état de régule (plomb, bismuth, étain, cadmium, etc.), les substances arsénifères ou antimonières, le phosphore ou l'acide phosphorique, les phosphates acides, mêlés avec des corps contenant du charbon ou d'autres corps désoxydants; il ne faut pas y porter au rouge-blanc les oxydes métalliques (*or, des de plomb, de bismuth, de cuivre, de nickel, etc.*), susceptibles de perdre leur oxygène à cette température; ni y faire bouillir ou évaporer des liquides contenant du chlore, du brome, de l'iode, du fluor, ou dans lesquels ces corps peuvent se développer.

de potasse; les métaux qui sont oxydés, forment le résidu insoluble dans l'eau; on le traite à chaud par l'acide sulfurique et on y fait passer un courant d'acide sulfureux qui réduit l'acide arsénique, et le fait passer à l'état d'acide arsénieux. Cette réduction opérée, on dirige dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique qui précipite l'arsenic à l'état de sulfure; les autres métaux, séparés ultérieurement, sont ainsi exempts d'arsenic.

Analyse des cendres de végétaux. — L'analyse des cendres végétales a pour but de faire connaître la nature et la proportion des matières inorganiques absorbées par ces plantes, à l'organisation desquelles celles-ci sont nécessaires. Les substances que l'on rencontre habituellement dans les cendres de plantes, sont : *potasse, soude, chaux, magnésie, oxydes de fer et de manganèse; acides silicique, phosphorique, sulfurique, carbonique; chlore*; on y trouve quelquefois aussi : *fluor, iode, brome, cuivre.*

— Pour analyser les cendres d'une plante, on commence par l'incinérer après l'avoir préalablement nettoyée, mais sans la laver afin de ne pas enlever une partie des sels solubles. Les bois, les chaumes, et autres matières de cette nature, se dessèchent fortement, puis sont brûlés sur une plaque ou dans un fourneau en tôle. Les grains sont incinérés dans des creusets de Hesse; il en est de même pour les racines, les fruits, préalablement coupés en tranches minces et desséchés; dans tous les cas, les cendres sont encore grillées au rouge faible dans une capsule de platine à fond plat, en les remuant continuellement, puis réduites en poudre très-fine.

MM. *Fresenius* et *Will* ont divisé les cendres végétales en trois groupes : 1° cendres contenant une forte proportion de *carbonates alcalins et terreux*, provenant généralement de l'incinération des *bois, herbes, lichens, etc.*; 2° cendres où prédominent les *phosphates alcalins et terreux* : c'est le cas de la plupart des cendres de *graines*; 3° cendres riches en *acide silicique*, telles que celles qui proviennent des tiges de *graminées, d'équisétacées, etc.* Cette division n'est établie que d'après la nature des composés dont l'existence est, non pas exclusive, mais seulement prédominante. Ainsi, outre les corps précédemment énoncés, presque toutes les cendres contiennent des *chlorures, des phosphates alcalins, terreux et ferrugineux, des sulfates alcalins, et, comme impuretés étrangères à leur composition, du sable et du charbon.* — L'analyse qualitative fait reconnaître parfaitement à quel groupe appartient une cendre.

1^{er} Groupe. — On dissout la cendre dans l'acide chlorhydrique pour séparer immédiatement la silice libre ou combinée, le sable, le

charbon et les autres corps étrangers. On divise la solution obtenue en trois parties : dans la première on verse un excès d'acétate de potasse, puis d'acide acétique, qui donne un précipité blanc-jaunâtre et gélatineux de phosphate de fer. Si tout l'acide phosphorique était combiné à l'oxyde de fer, la liqueur restante ne donnera pas de précipité de couleur ocreuse avec l'ammoniaque, une fois que la séparation de ce phosphate de fer aura été opérée. — Dans la deuxième portion, on recherche la présence des alcalis ; on se débarrasse d'abord des traces d'oxyde de fer, d'acide sulfurique et d'acide phosphorique que la solution renferme, en y versant de l'eau de baryte ; l'excès de cette base est saturé dans la liqueur filtrée, par du carbonate d'ammoniaque additionné d'ammoniaque caustique ; on évapore la liqueur surnageante dans une capsule de platine, et on calcine jusqu'à ce que tous les sels ammoniacaux soient volatilisés : le résidu sera un mélange de chlorure de potassium et de chlorure de sodium, qu'on dissoudra dans l'eau ; on précipitera ensuite la liqueur par le chlorure de platine pour avoir la potasse. — Dans la troisième portion, il ne reste plus à doser que l'acide sulfurique ; on y parviendra facilement en acidulant fortement la liqueur par l'acide acétique, et précipitant ensuite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Si la cendre contenait des chlorures, on en reconnaîtrait la présence en la dissolvant dans l'acide azotique, et précipitant par l'azotate d'argent. Quant à l'acide carbonique, sa présence est suffisamment signalée par l'effervescence qui se manifeste au moment de la dissolution des cendres dans les acides ; son dosage se fera en déterminant la perte de poids qui a lieu en traitant une certaine quantité de cendres par un poids donné d'acide.

2^e Groupe. — Si la cendre contient, en outre, du phosphate de chaux mêlé à des traces de sels de magnésie ou de manganèse, on la traite de la manière précédemment indiquée, jusqu'à la précipitation du phosphate de fer. L'excès d'acide acétique ajouté sert à dissoudre plus complètement le phosphate de chaux, que l'on précipite ensuite par l'oxalate d'ammoniaque. La magnésie est précipitée par le phosphate de soude ammoniacal, et le manganèse par le sulfhydrate d'ammoniaque.

3^e Groupe. — L'analyse des cendres riches en silice se fait de la même manière que celle des matières siliceuses, en général. On divise la cendre en deux portions égales, de 3 à 4 grammes chacune ; on chauffe la première dans une capsule d'argent, avec une solution de potasse caustique, et on évapore à siccité ; en ayant soin de ne pas pousser jusqu'à la fusion : de cette manière, on désagrège tous les silicates sans toucher au sable et à la silice libre ;

on dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique. La seconde portion de cendres est fondue dans un creuset de platine ou d'argent, avec trois ou quatre fois son poids de carbonate de baryte, et reprise par l'acide chlorhydrique pour isoler la silice. La solution contient un mélange de chlorures alcalins que l'on sépare comme il a été dit pour les cendres du premier groupe.

— En exposant les résultats des analyses de cendres, on doit donner l'analyse brute et l'analyse corrigée, c'est-à-dire débarrassée des éléments accidentels (*charbon, sable*) ; les autres parties constituantes sont alors calculées en centièmes. On peut aussi calculer l'oxygène contenu dans chacune des bases, et en faire connaître la somme.

Analyse des sols. — La connaissance des parties constituantes d'un sol peut être très-utile, en indiquant le terrain le plus convenable à chaque espèce de plante, ou bien quel engrais on doit y apporter pour le rendre apte à la culture de telle ou telle plante. — Les substances minérales qui se trouvent dans les terres sont : *potasse, soude, chaux, magnésie, alumine ; oxydes de fer, de manganèse ; ammoniacque ; chlore ; acides silicique, sulfurique, phosphorique, carbonique, et quelquefois acide azotique.* On y rencontre aussi des matières organiques (*débris végétaux, acide ulmique, humus, substances cirieuses et résineuses*) provenant de la décomposition lente des produits végétaux ou animaux, et qui exercent une grande influence sur la fertilité des terres. — Pour rendre utile l'analyse d'un sol, on doit non-seulement indiquer ses éléments constituants, mais aussi la forme sous laquelle ils s'y trouvent. Envisagées sous ce point de vue, les substances minérales qu'on rencontre dans les terres peuvent se classer en substances *solubles dans l'eau ; substances insolubles dans l'eau, solubles dans les acides faibles ou étendus ; substances insolubles dans l'eau et dans les acides étendus.* — On commence par prendre un échantillon moyen de la terre à analyser, on le réduit en poudre très-fine, qu'on laisse sécher à l'air. 1200 gram. de cette terre sont bouillis avec de l'eau, en ayant soin de remuer sans cesse ; on jette sur un filtre et on lave le résidu sur le filtre. La liqueur filtrée, réunie aux eaux de lavage, est partagée en différentes portions pesées, avec chacune desquelles on pourra faire un dosage isolé, dont il sera facile de reporter, par le calcul, les données sur la masse entière. Une première portion est évaporée à siccité au B.-M. et pesée ; on a ainsi le poids de toutes les substances solubles dans l'eau. Ce résidu est ensuite calciné au rouge ; la perte de poids donne celui des substances organiques, de l'acide azotique et de l'ammoniacque qui peuvent s'y trouver. Si, en le

chauffant avec l'acide chlorhydrique, il laisse une partie indissoute, c'est de l'acide silicique; on évapore alors à siccité, on reprend par l'eau légèrement acidulée, et on sépare cet acide silicique par filtration. La solution acide est divisée en deux parties: dans l'une d'elles, on verse de l'ammoniaque, qui précipite l'alumine et l'oxyde de fer, que l'on sépare au moyen de la potasse, puis on isole successivement le manganèse par le sulfhydrate d'ammoniaque; la chaux, par l'oxalate d'ammoniaque; la magnésie, par le phosphate de soude ammoniacal. L'autre portion de solution acide est évaporée à sec et calcinée au rouge faible; le résidu, repris par l'eau, est traité à chaud par un excès d'eau de baryte, puis on filtre; l'excès de baryte est précipité par le carbonate d'ammoniaque. La solution filtrée est de nouveau évaporée à sec, et dans le résidu, calciné au rouge, on sépare la potasse de la soude au moyen du chlorure de platine. D'une seconde portion de la solution aqueuse primitive, on sépare l'acide sulfurique par le chlorure de baryum; et d'une troisième, l'acide chlorhydrique, par l'azotate d'argent.

La partie de la terre, insoluble dans l'eau, est desséchée, broyée avec soin, puis calcinée au rouge faible jusqu'à disparition complète des matières organiques; on fait bouillir ce résidu avec de l'acide chlorhydrique, puis on filtre et on lave. — Une portion du liquide est évaporée à siccité, après addition préalable d'acide azotique; on verse sur le résidu de l'acide chlorhydrique concentré, qui décele l'acide silicique s'il laisse un corps blanc insoluble. Dans une seconde portion de ce liquide, on sépare l'acide sulfurique par le chlorure de baryum; dans une troisième, les alcalis; et dans une quatrième, l'acide phosphorique, la chaux, la magnésie, l'alumine; l'acide carbonique sera dosé par la méthode de *MM. Fresenius et Will.*

Après avoir été séché et réduit en poudre fine, le résidu, insoluble dans l'acide chlorhydrique, est mis à bouillir avec de l'acide sulfurique concentré et pur, jusqu'à ce que ce dernier ait entièrement disparu. On reprend à chaud par l'acide chlorhydrique, on étend d'eau et on filtre; la liqueur est partagée en trois parties: dans l'une on sépare les alcalis; dans la deuxième, l'acide phosphorique; dans la troisième, le fer, le manganèse, l'alumine, la chaux, la magnésie. — Dans d'autres cas, la terre, insoluble dans l'acide chlorhydrique, est fondue avec des alcalis, avec du carbonate de soude; s'il y a dissolution complète, le résidu est entièrement formé d'acide silicique; dans le cas contraire, ce dernier est séparé; le résidu séché, pesé, est divisé en deux parties égales,

qu'on désagrège, l'une avec du carbonate de soude, l'autre avec de l'hydrate de baryte. Dans les deux analyses, l'acide silicique est séparé à la manière ordinaire. Dans la solution chlorhydrique de la première, on sépare le fer, le manganèse, l'alumine, la chaux, la magnésie et l'acide phosphorique; dans la solution chlorhydrique de la seconde, on dose la potasse et la soude.

50 gram. de terre environ, chauffés entre 80 et 90° avec une solution de carbonate de soude et filtrés, donnent un liquide dans lequel l'acide chlorhydrique précipitera l'acide humique sous forme de flocons bruns. Si la terre contient aussi de l'humine, on la traite à chaud par une lessive de potasse; on sépare l'acide humique obtenu par l'allération de l'humine sous l'influence des alcalis caustiques; du poids de cet acide on soustrait celui de l'acide humique précédemment obtenu; on a le poids de l'humine existant dans la terre. — Le poids des débris organiques s'obtient en calcinant, dans une capsule de platine, 40 gr. de terre sèche; la perte éprouvée pendant la calcination fait connaître la quantité de matière inorganique non décomposée, en soustrayant toutefois le poids de l'humine et de l'acide humique. — L'azotate du sol se dose par les procédés d'analyse des matières organiques azotées. — Si la terre contient des substances cireuses ou résineuses, on la dessèche au B.-M., et on fait bouillir 100 gram. à plusieurs reprises avec de l'alcool concentré; les liqueurs filtrées sont distillées jusqu'à réduction de moitié, et on laisse refroidir; la cire, s'il s'en trouve, se sépare; on la recueille sur un filtre et on lave avec de l'alcool froid. On ajoute de l'eau à la liqueur filtrée, qu'on évapore jusqu'à ce qu'on ait chassé tout l'alcool; on lave avec de l'eau la résine qui s'en sépare; on dessèche et on pèse. — L'exposition des résultats d'une analyse de terre se fait de trois manières: on donne en centièmes la quantité d'eau contenue dans la terre desséchée à l'air, les substances minérales solubles dans l'eau, dans l'acide chlorhydrique, insolubles dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique, et les substances organiques que renferme la terre anhydre; puis, d'après le calcul, on représente les acides unis aux bases suivant leur affinité respective. On n'indique comme libres que les acides phosphorique, silicique et humique. Pour doser l'acide phosphorique seul, on peut employer le silicate de fer, d'après le procédé indiqué par *M. Schloësing (V. Un. ph. 1869)*. — On peut aussi déterminer la quantité de terre qui reste en suspension lorsqu'on la soumet à la lévigation; puis on examine au microscope la nature du résidu (*grains de sable, de feldspath, de mica, etc.*).

Analyse des eaux minérales ou médicinales.

— Il est difficile de préciser avec exactitude la nature des sels que les eaux tiennent en dissolution, car, lorsque dans un même liquide il existe plusieurs acides et plusieurs bases, on ne peut dire exactement de quelle manière ils se saturent réciproquement; à cet égard, on ne peut former que des conjectures plus ou moins probables. — *Berthollet* (*Stat. chim.*, t. I, p. 93) ayant établi, par de nombreux exemples, que dans une solution saline multiple et concentrée, ce sont les sels ayant le plus de cohésion ou une plus grande tendance à la cristallisation, qui se forment de préférence, *J. Murray* (*Ann. de chim. et de phys.*, 2^e série, t. VI, p. 159) en avait conclu que la réciproque devait être vraie également, et que, par conséquent, les sels ayant le moins de cohésion devaient exister de préférence dans les solutions très-étendues. En effet, la force de dissolution est toujours opposée à la force de cohésion; il en résulte donc que, dans les solutions concentrées, la première force exerçant moins d'influence que la seconde, sera dominée par elle; le contraire aura lieu pour les solutions étendues. Si, par exemple, on reconnaît dans un liquide parfaitement neutre la présence des acides chlorhydrique et sulfurique, de la soude et de la magnésie, on sera conduit à admettre que si la solution est étendue, elle renferme un mélange de sulfate de soude et de chlorure de magnésium, sels très-solubles et possédant une faible cohésion; tandis que si la solution est concentrée, elle renfermera du chlorure de sodium et du sulfate de magnésie, qu'on peut successivement obtenir par voie de cristallisation. — L'analyse des eaux minérales peut se faire par deux méthodes: l'une, dite *analyse par évaporation*, consiste à séparer les principes que fournit l'évaporation de l'eau; l'autre méthode, due à *Murray*, consiste à isoler, dans les eaux, les acides et les bases des substances salines, puis à les combiner par le calcul théorique pour en former des sels. — Ces deux modes d'analyse doivent être employés simultanément, soit comme contre-épreuve, soit pour arriver à bien connaître la proportion des éléments qu'on ne saurait isoler ou séparer directement. Nous avons indiqué (p. 433) les substances que l'on rencontre le plus souvent dans les eaux minérales.

Supposons, pour embrasser la question dans toute sa généralité, qu'on ait à analyser une eau minérale contenant à la fois tous les principes précités. — On se procure, à la source même, une quantité suffisante d'eau, on en apprécie les propriétés physiques; on en note exactement la température; on en détermine la densité, on constate son odeur et sa saveur.

— On doit aussi, comme essai préliminaire, examiner à l'aide des papiers réactifs si l'eau est acide ou alcaline. Enfin, on doit prendre note, avec le plus grand soin, de toutes les particularités intéressantes de la source: si elle est limpide; si elle produit un dépôt dans les tuyaux de conduite; dans quelle formation géologique elle naît, etc. Pour les *eaux potables* et celles destinées à la préparation des aliments, il faut s'assurer si elles entrent bien en ébullition, si elles cuisent bien les légumes, si elles ne caillibottent pas l'eau de savon, si elles éprouvent ou non, pendant l'opération, des changements dans la couleur, la transparence, si des sels s'en précipitent, etc. On les essaie ensuite par la *méthode hydrotimétrique* de MM. *Boutron-Charlard* et *F. Boudet*. (V. p. 1165).

Dans le mode d'*analyse par évaporation*, on évapore à siccité une quantité déterminée d'eau, de manière à avoir 12 à 15 gram. de résidu, que l'on sèche à la température de 110 à 120°, puis on en prend exactement le poids. Ce résidu desséché est soumis successivement à l'action des divers dissolvants, l'éther, l'alcool à 36°, l'eau distillée chaude ou froide. — L'éther ne dissout aucun sel, mais il dissout des matières analogues au bitume, s'il s'en trouve, le soufre quelquefois en petite quantité. — L'alcool enlève quelques substances organiques, quelques matières bitumineuses, les acides sulfurique, chlorhydrique, borique, le soufre, la soude, la potasse, les azotates, les chlorures, les iodures, les hyposulfates, et quelques sulfures qui n'ont pas été décomposés par l'air et la chaleur. L'eau chaude enlève les sulfates de soude, de magnésie, de manganèse, de fer, d'alumine, de chaux, le carbonate et le borate de soude, le phosphate de soude, les fluorures, quelques substances organiques. — Enfin, il reste des matières insolubles; tels sont: les carbonates de chaux, de magnésie, de manganèse, de fer, les oxydes de ces deux métaux; le sulfate de chaux qui a résisté à l'action de l'eau, la silice, l'alumine. Ces différentes matières sont séparées par les moyens ordinaires, mais on ne peut pas toujours en faire l'analyse directement; on a recours alors à la *méthode de Murray*. — On doit distiller préalablement une certaine quantité de l'eau à analyser, pour voir si, dans le produit de la distillation, il ne se trouverait pas quelque substance saline de nature volatile ou ammoniacale. — S'il arrivait que l'eau déposât, par l'évaporation, des flocons grisâtres de matières organiques, il faudrait les réunir avec soin, et chercher à s'assurer par la calcination de ces dépôts, s'ils donnent ou non des produits ammoniacaux. Enfin, l'eau peut déposer aussi des flocons d'oxyde rouge de fer, qu'elle

tenait primitivement en dissolution à l'état de carbonate, à la faveur d'un excès d'acide carbonique.

Par le second mode d'analyse, on évapore 1 kil. environ d'eau minérale dans une capsule de platine : il se forme un précipité dû au dépôt des substances tenues en dissolution par un excès d'acide carbonique qui se dégage. On sépare au moyen du filtre, et on lave. — Un grand nombre d'eaux minérales renferment, en dissolution ou en suspension, des matières organiques, le plus souvent d'origine végétale, et qui, pendant les diverses phases de l'analyse, se trouvent profondément altérées : elles se convertissent ordinairement en une masse noirâtre, désignée sous le nom de *matière extractive*. On sépare celle-ci des eaux-mères, on la dessèche à 100°, et on la détruit en la calcinant avec un poids connu de carbonate de potasse : la différence des pesées, avant et après l'expérience, donne le poids de la matière organique détruite. Lorsque l'eau à essayer contient une proportion anormale de matière organique, sa présence peut être décelée par le *chlorure d'or*, réactif proposé par *Dupasquier*. Quelques gouttes de ce sel, ajoutées à 25 ou 30 gram. d'eau portée à l'ébullition, communiquent à celle-ci une teinte violette-bleuâtre, due à la décomposition du chlorure d'or par la matière organique ; la coloration est d'autant plus intense que la proportion de matière organique est plus considérable. — Quelquefois, comme cela a lieu pour certaines sources ferrugineuses, la matière extractive n'est autre que de l'acide crénique ou apocrénique. Si, après avoir fait bouillir le dépôt ocreux de ces sources avec de la potasse, on sursature par l'acide acétique, qu'on obtienne avec l'acétate de cuivre un précipité brun, le sel formé est de l'apocrénate de cuivre. On sépare la liqueur surnageante par décantation ; on ajoute assez de carbonate d'ammoniaque pour faire virer au bleu la couleur verte de la solution, puis on chauffe : s'il se forme alors un précipité, il est dû à du crénate de cuivre. La distinction des acides crénique et apocrénique ne peut être rigoureusement établie que par leur analyse élémentaire. Suivant *M. Mulder*, l'apocrénate de cuivre desséché à + 140°, laisse par la calcination 42 % de bioxyde de cuivre ; le crénate, dans les mêmes circonstances, laisse 74 %, 42 de bioxyde de cuivre. — Quelquefois les dépôts ocreux, provenant de sources ferrugineuses, contiennent des quantités appréciables d'*arsenic*, de *cuivre*, d'*antimoine*. — Pour isoler l'arsenic et le cuivre, on fait bouillir les dépôts avec un excès d'acide sulfurique, on précipite les sulfates calcaires par l'alcool, on évapore pour retirer

ce dernier, et on plonge dans la dissolution une lame de fer, sur laquelle le cuivre se dépose. La solution, additionnée d'une nouvelle quantité d'acide sulfurique, et, plus tard, de quelques gouttes d'acide azotique, est évaporée à siccité, pour détruire la matière organique, et reprise par l'eau : la liqueur filtrée est essayée à l'appareil de Marsh. — La présence du bicarbonate de chaux dans les eaux peut se reconnaître, d'après *Dupasquier*, par l'emploi de la *teinture alcoolique de bois de campêche* ou *bois d'Inde* récemment coupé, et présentant une nuance jaunâtre. L'eau contenant la moindre trace de bicarbonate de chaux prend une belle couleur violette. Comme la même réaction peut être déterminée par les carbonates de potasse ou de soude qui se rencontrent quelquefois dans les eaux en même temps que le bicarbonate de chaux, on fait bouillir l'eau de manière à précipiter le carbonate de chaux ; l'eau essayée deviendra jaune par le réactif, ou prendra une teinte violette si elle tient, en outre, un carbonate alcalin en solution. Suivant *M. F. Bellamy*, le même réactif est très sensible pour déceler dans les eaux naturelles des traces de fer ou de cuivre ; il vire au bleu (*V. J. ph.* 1869). La présence du bicarbonate de chaux se reconnaît également par la couleur *bleue* que prend une dissolution aqueuse ou alcoolique de *liguline* (principe colorant des baies de troëne), qui est naturellement d'un beau rouge cramoisi, ou le papier de *liguline* (*Nicklés*). L'*Acide rosolique* indique très-nettement l'acide carbonique libre ou combiné, il reste coloré en présence des bicarbonates et se décolore si l'acide carbonique est libre. (*V. Un. ph.* 1878). — Généralement, pour connaître la nature des gaz (*azote, oxygène, acide carbonique, hydrogène sulfuré, hydrogène carboné*) qui peuvent être contenus dans une eau, on les dégage par l'ébullition d'un poids connu de celle-ci, et on les recueille sous le mercure ou sous de l'eau préalablement bouillie ; on mesure avec soin le volume des gaz dégagés, et on procède à leur séparation par les moyens analytiques ordinaires. — Enfin, on trouve souvent, au fond des sources minérales, des dépôts vaseux qui portent le nom de *boies minérales* ou *médicinales*. On en distille une certaine quantité et on recueille sous le mercure les gaz dégagés. Une autre portion de ces boies est portée à l'ébullition avec de l'eau ; la liqueur filtrée est soumise à l'action des réactifs appropriés ; on peut aussi traiter la boue, privée d'eau, par l'alcool et l'éther. La portion indissoute par ces menstrues sera fortement calcinée, pour détruire la matière organique qui aura pu résister à leur action ; puis on séparera et dosera, d'après les procé-

dés ordinaires, les oxydes de fer, de manganèse, l'alumine, la silice, qui pourront s'y trouver. — Quand on fait connaître les résultats d'une analyse d'eau minérale, on expose d'abord les données immédiates de l'analyse, calculées en centièmes; puis on combine, par le calcul, les acides et les bases; en supposant que ces corps, pour former des sels, se sont unis dans l'ordre de leurs affinités respectives; on a, toutefois, égard à l'influence que la plus ou moins grande solubilité des sels exerce sur les phénomènes de l'affinité. C'est cette raison qui fait admettre que, lorsqu'il se trouve à la fois, dans l'eau bouillie, de la chaux; de la potasse et de l'acide sulfurique, ce dernier est combiné avec la chaux, et ainsi de suite. Néanmoins les mêmes résultats directs pourront amener à des conclusions fort différentes, suivant qu'on les calculera de telle ou telle manière.

Nous présenterons maintenant l'analyse des eaux minérales par catégories, en résumant pour cela l'article exposé sur ce sujet, par Lecanu dans son *Cours de pharmacie*, après y avoir fait les additions et corrections nécessaires.

Eaux acidules. — Le procédé à l'aide duquel on peut déterminer la proportion du gaz carbonique varie, suivant que l'eau sur laquelle on opère conserve son gaz sous la pression de l'atmosphère, ou le perd en partie. Le conserve-t-elle? Dans une cornue tubulée d'environ 1 lit., 3 de capacité, l'on introduit 20 à 25 gr. de mercure et 1 litre d'eau minérale, l'on adapte à sa tubulure un tube droit, plongeant au fond du mercure, et destiné à prévenir dans le vase distillatoire la rentrée du liquide des flacons qui le suivent, au moment où tout le gaz carbonique étant abandonné par l'eau, la pression y devient moindre qu'elle ne l'est dans ceux-ci. On adapte également à son col un tube recourbé pénétrant dans un flacon à trois tubulures, d'un demi-litre environ, en partie rempli d'une solution de chlorure de baryum additionnée d'ammoniaque caustique; l'on fait suivre le premier flacon d'un second contenant une solution semblable à celle du premier, et l'on termine l'appareil par un tube à double branche, se rendant sous une cloche pleine de mercure. Les jointures étant lutées, l'on porte à l'ébullition l'eau de la cornue. L'acide carbonique se dégage, est forcé de traverser le liquide des flacons, y trouve de l'ammoniaque qui l'absorbe; le carbonate d'ammoniaque formé réagit sur le chlorure de baryum, et de leur mutuelle décomposition résultent du chlorhydrate d'ammoniaque et du carbonate de baryte. Aucune bulle du gaz carbonique ne doit arriver jusque sous la cloche; cependant il est bon, à la fin de l'expérience, de s'assurer

que celle-ci n'en contient pas. Le gaz qui s'y est rassemblé, mélange d'azote et d'oxygène, ne doit pas diminuer de volume, en l'agitant avec une solution d'alcali caustique. Lorsque tout l'acide carbonique est dégagé, et que, partant, le dépôt cesse d'augmenter dans les flacons, on laisse tomber le feu, ou, si l'on préfère, on enlève le tube placé entre la cornue et le premier flacon, on filtre les liqueurs troubles; le précipité de carbonate de baryte recueilli sur le filtre est lavé avec soin, séché et pesé; on a par suite le poids de l'acide carbonique abandonné par l'eau; en effet, on sait que 100 parties de carbonate de baryte contiennent 77 p., 6 de base, et 22 p., 4 d'acide. On a même le volume de cet acide carbonique, car un litre d'acide carbonique, sous la pression de 0^m, 76, et à la température de 0°, pèse 1 gr., 98, ce qui conduirait à dire que 100 gr. de carbonate de baryte représentent 11 lit. 26 d'acide carbonique, sous la pression et à la température susindiquées. Si tout l'acide du carbonate de baryte obtenu provenait de l'acide carbonique préexistant à l'état de liberté, dans l'eau mise en expérience, l'on aurait toutes les données nécessaires à la solution du problème; mais comme il provient en partie de ce que les bicarbonates de soude et de magnésie, dont nous avons eu l'occasion de constater l'existence, sont décomposés par l'eau bouillante: le premier en sesquicarbonate, le second en carbonate basique; et aussi de ce que, dans les mêmes conditions, le bicarbonate de chaux, dont il est tout à fait rationnel de supposer l'existence au sein d'un liquide chargé d'acide carbonique, se trouve à son tour converti en carbonate neutre. Pour connaître exactement, soit en poids, soit en volume, la proportion du gaz carbonique, il faut retrancher du poids ou du volume trouvé, le poids ou le volume de l'acide carbonique nécessaire à la transformation en bicarbonate: du sesquicarbonate de soude, du carbonate basique de magnésie, du carbonate neutre de chaux, préexistants dans l'eau.

En attendant que nous ayons appris à déterminer la proportion de ces carbonates, disons que, pour convertir en bicarbonate,

100 gr. carb. de soude, il faud. aj.	15,38	} d'acide carbonique.
100 gr. carb. neutre de chaux.	44,00	
100 gr. carb. basique de magnésie.	74,20	

L'eau ne pourrait-elle, sans laisser dégager une partie de son gaz, être versée dans une cornue? On débouche le flacon qui la renferme dans un vase en partie rempli d'une solution de chlorure de baryum, mêlée d'ammoniaque liquide: comme dans l'expérience précédente, l'acide carbonique libre que celle-ci contenait est converti en carbonate de baryte,

après avoir transitoirement formé du carbonate d'ammoniaque; et, de plus, l'acide combiné se porte également sur la baryte, et parce que la décomposition du carbonate de soude et du chlorure de baryum soluble donne naissance à un carbonate insoluble, et parce que la mutuelle décomposition du chlorure de baryum et des carbonates de chaux et de magnésie peut produire un carbonate plus insoluble que ne l'était chacun de ceux-ci: toujours est-il, en définitive, que tout l'acide carbonique existant dans l'eau se trouve transformé en carbonate de baryte. Un semblable échange de bases et d'acides a lieu entre le sulfate de soude, le chlorure de baryum; et le sulfate de baryte se précipite en même temps que le carbonate. Le précipité complexe est lavé, séché, pesé, traité par l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, et de nouveau lavé, séché, pesé; la différence entre le premier poids et le second fait connaître le poids du carbonate, seul soluble dans l'acide. S'il était nécessaire, l'addition à la solution acide d'un léger excès de carbonate de soude pur, reproduirait le carbonate de baryte, que l'on pourrait recueillir. Du poids du carbonate de baryte l'on déduira le poids et le volume de l'acide carbonique; mais non plus seulement, comme tout à l'heure, en retranchant du poids ou du volume de l'acide correspondant à celui du carbonate de baryte, le poids ou le volume de l'acide carbonique abandonné par le sesquicarbonate de soude, ou par les carbonates de chaux et de magnésie; il en faudra retrancher le poids ou le volume de tout l'acide primitivement combiné, en partant de cette autre donnée, savoir que :

100 parties de soude, dem....	441 p., 93	} d'acide carbonique.
100 parties de chaux, dem....	157 p., 14	
100 parties de magnésie, dem.	220 p., 00	

pour se constituer à l'état de bicarbonates.

Les expériences suivantes feraient connaître la proportion de la soude, de la chaux, de la magnésie. On évapore à siccité 4 à 5 litres d'eau, on traite à deux ou trois reprises le produit de l'évaporation par une petite quantité d'eau froide, afin de le bien épuiser; le carbonate et le sulfate de soude sont dissous, les carbonates de chaux et de magnésie ne le sont pas. L'on verse dans la liqueur un très-léger excès de chlorure de baryum, ou d'azotate de baryte, l'on recueille le précipité formé de carbonate et de sulfate de baryte, on le lave, on le sèche, on le pèse, on le fait digérer dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique ou azotique purs, et l'on conclut la proportion de carbonate, de la perte de poids qu'il éprouve; ainsi, au reste, qu'il a été dit précédemment :

100 gr. de carb. de baryte représentent

31 gr., 83 de soude.	129 gr., 76 de sesquicarb.)	7 de soude.
53 gr., 73 de carbon.	77 gr. de bicarbonate.	

La proportion non dissoute par l'eau, presque exclusivement composée de carbonates de chaux et de magnésie, qu'accompagnent souvent des traces de silice, est traitée par l'acide chlorhydrique faible, mélangé de quelques gouttes d'acide azotique; la solution acide qui en résulte est portée à l'ébullition, afin de peroxyder le fer aux dépens de l'acide azotique; puis, après refroidissement, sursaturée par l'ammoniaque et filtrée; alors elle ne contient plus que des chlorures de calcium et de magnésium. On l'étend dans le but de prévenir la précipitation de l'oxalate de magnésie peu soluble; on y verse d'abord de l'oxalate d'ammoniaque, jusqu'à ce qu'elle cesse de se troubler; ensuite, et après filtration, du phosphate d'ammoniaque, également jusqu'à ce qu'elle ne se trouble plus. La chaux tout entière est précipitée à l'état d'oxalate, la magnésie l'est plus tard à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. L'oxalate est calciné; la chaux carbonatée qu'il laisse pour résidu, est convertie en sulfate de chaux, de composition constante, au moyen de l'acide sulfurique; le sulfate de chaux est calciné et pesé.

100 de sulfate représentent :

41,54 de chaux caustique.	103,25 de bicarb. de chaux.
73,53 de carb. de chaux.	

Quant au phosphate ammoniaco-magnésien, on se contente de le dessécher et de le peser.

100 de ce phosphate double représentent

18,9 de magnésie.
42,1 de carbonate de magnésie basique
59,8 de bicarbonate de magnésie.

Des méthodes ont été indiquées pour doser l'acide carbonique des bicarbonates dans les eaux naturelles, au moyen d'une solution titrée d'azotate mercurieux contenant un excès d'acide azotique (Barthélemy), ou de phosphate de cuivre dans un léger excès d'ac. chlorhydrique (Ch. Lory.) (V. J. ph. 1868; Un. Ph. 1868).



Eaux sulfureuses. — En 1839, Dupasquier trouva une méthode à la fois très-exacte et très-expéditive, de déterminer la proportion d'acide sulfhydrique, libre ou combiné, qu'elles renferment: c'est la *sulfhydrométrie* ou *sulfaromé-*

trie. Après s'être procuré une solution alcoolique d'iode au dixième, c'est-à-dire formée de 90 parties d'alcool et de 10 parties d'iode, on remplit une pipette graduée ou *sulphydromètre* (*sulfuromètre* de Fontan) (fig. 162), dont chaque division représente un centig. de teinture, ou un millig. d'iode; puis on laisse tomber goutte à goutte dans une capsule de porcelaine contenant une quantité déterminée (250 c. cub. par exemple) d'eau sulfureuse, et quelques gouttes seulement de décocté d'amidon très-clair, le liquide de la pipette étant préalablement ramené à $\pm 15^{\circ}$. On agite constamment et l'on arrête l'écoulement aussitôt que le mélange présente la légère teinte azurée, caractéristique de l'iodure d'amidon, et indice de la décomposition complète du principe sulfureux par l'iode, en léger excès. L'hydrogène de l'acide sulfhydrique libre, celui aussi de l'acide sulfhydrique combiné abandonnent le soufre pour se porter sur l'iode, et de là un dépôt de soufre, et formation d'acide iodhydrique. Le volume de teinture nécessaire à la complète décomposition est évidemment d'autant plus considérable que la proportion d'acide sulfhydrique était elle-même plus forte. Il indique, et le poids de l'iode transformé en acide iodhydrique, et celui du soufre éliminé, et celui de l'acide sulfhydrique décomposé. 1 équival. d'iode représenté par 126,88 ($H=1$) correspond à 1 équiv. de soufre représenté par 16. D'où il résulte :

Que 100 d'iode correspondent à 12,61 de soufre.
Que — — — à 13,40 d'acide sulfhydriq.

Si on tenait à savoir combien une eau sulfureuse renferme d'acide sulfhydrique libre ou à l'état de sulfure, au cas, par exemple, où cette eau devrait être chauffée, on déterminerait par deux essais successifs la somme de l'acide sulfhydrique, et la perte d'acide qu'entraîne l'ébullition. A cet effet, après avoir très-légerement aiguisé, au moyen de l'acide chlorhydrique, une quantité déterminée d'eau, afin de décomposer les carbonates alcalins susceptibles de troubler les résultats, par suite, de produire du carbonate de cuivre insoluble, et sans craindre de perdre l'acide sulfhydrique déplacé par l'acide chlorhydrique, attendu que sa très-minime proportion lui permet de rester tout entier en dissolution, on l'additionnerait de sulfate de cuivre en excès; on recueillerait le dépôt de bisulfure de cuivre, on le laverait, on le sécherait à l'abri de l'air, qui tend à en brûler les éléments, et on le pèserait. 100 de bisulfure

Représenteront { 33,52 de soufre.
 { 35,62 d'acide sulfhydrique.

D'autre part, on répéterait l'expérience sur une égale quantité d'eau minérale, après l'avoir fait bouillir à l'abri de l'air, dans un matras

muni d'un tube plongeant sous l'eau. La quantité de sulfure obtenue dans cette seconde expérience serait nécessairement inférieure à celle obtenue dans la première, et la différence serait égale au poids du sulfure correspondant à l'acide sulfhydrique éliminé, ou en d'autres termes, libre. — Un autre procédé, dû à O. Henry, consiste à doser d'abord le soufre contenu dans un volume déterminé d'eau, puis à agiter un nouveau volume d'eau avec de l'argent en poudre, l'acide sulfhydrique libre est décomposé, tandis que le sulfure reste inaltéré; on décante le liquide et on l'essaie par la liqueur normale d'iode. Le nombre obtenu dans cette dernière opération, représente le poids du soufre qui se trouvait à l'état de sulfure et l'excès du premier nombre trouvé sur le second, donne le poids de soufre qui existait à l'état d'acide sulfhydrique.

La solution alcoolique d'iode étant facilement altérable, produisant de l'iodoforme au contact des eaux alcalines thermales (V. *Un. ph.*, 1864), donnant des résultats inexacts avec les eaux sulfureuses qui contiennent simultanément des sulfites et des hyposulfites (Aubergier et Fontan), un sel de fer et un bicarbonate alcalin (Vézu), M. Filhol lui a substitué une solution aqueuse d'iodure de potassium ioduré (iode pur et fondu 20 gr., iodure de potassium 25 gr.; eau distillée Q. S. pour 1 litre de liquide); en outre, on verse préalablement dans l'eau à essayer une quantité de chlorure de baryum suffisante pour transformer les sels à réaction alcaline, qu'on trouve habituellement dans les eaux sulfureuses, en sels insolubles qui n'exercent pas d'action sensible sur l'iode.

Ajoutons qu'il résulte des expériences de M. Béchamp, que dans les eaux sulfureuses les sulfures alcalins pouvaient se dissocier en acide sulfhydrique et en alcalis susceptibles d'absorber de l'iode; d'où l'iode signalerait du soufre, là où il y a un alcali caustique. Suivant M. Lefort, il est préférable d'employer l'azotate d'argent ammoniacal pour apprécier dans les eaux sulfureuses la quantité d'acide sulfhydrique et de sulfures mélangés avec des hyposulfites.

Eaux ferrugineuses. — On porte à l'ébullition une quantité déterminée d'eau; le dépôt formé par les carbonates de fer, de chaux ou de magnésie, est recueilli, lavé à l'eau distillée et dissous dans la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique pur; on ajoute à la dissolution, privée de l'excès d'acide par l'évaporation, un léger excès de sulfhydrate d'ammoniac, destiné à précipiter le fer à l'exclusion de la chaux et de la magnésie. Le précipité de sulfure de fer lavé est redissous dans l'acide chlorhydrique additionné de quelques gouttes d'acide azotique pour peroxyder le fer; on

chasse encore l'excès d'acide par l'évaporation, et dans la nouvelle liqueur étendue d'eau distillée on verse du succinate d'ammoniaque. Le fer sera précipité à l'exclusion, cette fois, du manganèse qui se sera trouvé dans l'eau mise en expérience, et qui l'aura suivi. Le succinate de fer, lavé et calciné, laisse pour résidu du peroxyde de fer, dont on déduit, par le calcul, la quantité de protoxyde, ou celle du carbonate de protoxyde.

100 de peroxyde représenteraient :
45 de protoxyde.
72,50 de carbonate de protoxyde.

D'un autre côté, la liqueur bouillie, séparée, au moyen du filtre, du dépôt en partie formé de carbonate de fer, sera concentrée après l'avoir très-légerement acidulée; on y fera passer un courant de gaz sulfhydrique, destiné à précipiter le cuivre qu'il pourra lui arriver de contenir; on filtre, s'il y a lieu, puis on l'additionne de sulfhydrate d'ammoniaque, ainsi qu'il vient d'être dit. Le fer et le manganèse se précipitent accompagnés d'alumine, si l'eau contient un sel soluble de cette base. On lave le précipité, on le dissout dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide azotique, on décompose à chaud la solution par la potasse caustique en excès. L'alumine sera retenue en dissolution, les peroxydes de manganèse et de fer seront au contraire éliminés, et l'on en opérera la séparation au moyen du succinate d'ammoniaque: 100 de peroxyde de fer représentent 95 de sulfate de protoxyde anhydre. On voit que cette série d'expériences, indique, non-seulement la proportion du fer, mais encore, et individuellement, celle du carbonate et celle du sulfate. Un procédé plus expéditif, pour arriver à connaître la proportion de fer, mais abstraction faite de l'état sous lequel il se trouve, est celui-ci: on commence par additionner l'eau minérale, d'acide chlorhydrique mélangé d'acide azotique, et par la porter à l'ébullition, afin d'en peroxyder le fer, en même temps que l'on convertit en chlorure les bases des carbonates. Dans la liqueur refroidie et très-sensiblement acide, on verse un excès d'ammoniaque liquide qui précipite le peroxyde de fer. Le précipité est recueilli sur un filtre, lavé, calciné et pesé. 100 de ce précipité, que l'on peut sans erreur sensible considérer comme du peroxyde de fer, attendu qu'il peut tout au plus retenir des traces de manganèse et d'alumine, représentent, nous l'avons déjà dit, 45 de protoxyde, et 72,50 de carbonate de protoxyde.

Eaux salines. — Ce qu'il importe au pharmacien, chargé de l'examen d'une eau minérale saline, c'est surtout de savoir déterminer la somme des matières fixes qu'elle contient, l'existence ou l'absence des corps que leur

action prononcée sur l'économie animale semble devoir appeler, quelque petite qu'en soit la quantité, à modifier l'action thérapeutique du médicament, enfin la proportion des matières qui dominent. L'évaporation à siccité fera connaître la proportion de matières fixes. L'addition du chlore liquide, au mélange de ces matières fixes, avec un décocté d'amidon légèrement aiguisé d'acide sulfurique, suivant ce qui est dit, au sujet des essais du sel marin, manifeste la présence de l'iode, par l'apparition de la teinte bleue caractéristique de l'iodure d'amidon. D'un autre côté, leur calcination avec du bisulfate de potasse légèrement humide, donne lieu à des vapeurs rouges de brome, que l'on rend surtout apparentes, en les obligeant à traverser un tube de très-petit diamètre intérieur, à l'extrémité duquel on peut même les condenser. Pour rendre d'ailleurs les réactions plus sensibles, on peut traiter la masse saline desséchée par l'alcool à 40° froid, de manière à dissoudre l'iodure et le bromure alcalin à l'exclusion du chlorure, et à n'agir que sur le produit de l'évaporation de la solution alcoolique. On peut aussi, relativement à l'iode, ajouter à la solution saline, supposée en contenir, quelques gouttes d'azotate ou de chlorure de palladium peu acide; au bout de 24 heures au plus, on voit s'y produire un dépôt noirâtre d'iodure de palladium, lequel dissous dans l'ammoniaque, et délayé avec un décocté récent d'amidon et quelque peu d'acide sulfurique, colore en bleu ce mélange (*Lassaigne, O. Henry*). Relativement au brome, on commence par précipiter la solution saline par du nitrate d'argent très-acide; on recueille le dépôt de chlorure et de bromure d'argent; on le lave à l'eau distillée; on le mélange avec de la grenaille de zinc et de l'acide sulfurique affaibli. Après un contact assez prolongé pour que tout l'argent puisse être réduit par l'hydrogène dégagé, on filtre la liqueur contenant alors l'excès d'acide sulfurique, du sulfate, du chlorure et du romure de zinc, on l'additionne de baryte en excès; on filtre une seconde fois, afin de séparer le sulfate de baryte formé et l'oxyde de zinc déposé; on évapore afin d'obtenir le chlorure, le bromure de baryum, que l'alcool à 40° tiède sépare l'un de l'autre en dissolvant le second, en sorte qu'on peut alors traiter par le bisulfate de potasse, dans les conditions les plus favorables à la production des vapeurs rouges caractérisant le brome, le bromure reproduit au moyen de l'évaporation (*O. Henry*). Pour reconnaître de petites quantités d'iode et de brome dans les eaux, M. Phipson a indiqué une méthode fondée sur la décomposition des iodures d'abord, puis des bromures, par le chlore libre, en présence du sulfure de car-

bone (V. *Un. ph.* 1867). Quant à la proportion du chlore à l'état de chlorure, de l'acide sulfurique à l'état de sulfate, de la chaux et de la magnésie, de la soude à l'état de carbonate, pour la déterminer on s'y prend ainsi qu'il va être dit. Dans une quantité donnée d'eau à l'avance additionnée d'acide azotique destiné à décomposer les carbonates et les sulfhydrates susceptibles de précipiter l'azotate d'argent, on verse un excès de ce réactif, on recueille le précipité, on le lave à l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage cesse d'être troublée par l'acide chlorhydrique ou par les sulfures solubles; on le calcine et on le pèse.

100 de chlorure d'argent correspondent à 24,71 de chlore.

Dans un poids donné d'eau également acidulée d'acide azotique ou chlorhydrique, afin encore de détruire les carbonates, on verse un excès d'azotate de baryte ou de chlorure de baryum; on recueille le précipité, on le lave, on le calcine, on le pèse.

100 de sulfate de baryte représentent 34,29 d'acide sulfurique.

Dans un poids connu d'eau acidulée par l'acide azotique ou par l'acide chlorhydrique, l'on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque destiné à prévenir la précipitation ultérieure de la magnésie, puis de l'oxalate de chaux; on recueille le précipité d'oxalate de chaux, on le lave, on le calcine et l'on en convertit le produit en sulfate de chaux. 100 p. de ce sulfate correspondent à 41 p., 18 de chaux. Dans la liqueur dont il vient d'être parlé, et que l'azotate d'ammoniaque a débarrassée de la chaux, on verse un excès de phosphate d'ammoniaque, l'on recueille le précipité de phosphate ammoniac-magnésien, on le lave et on le sèche.

100 parties de ce phosphate double correspondent à 16,33 de magnésie.

Enfin, les expériences qui ont été relatées au sujet de l'analyse des eaux acidules permettent de déterminer la proportion des carbonates de soude, de chaux et de magnésie. (V. O. HENRY père et fils, *Traité d'anal. des eaux minér.* 1858; J. LEFORT, *Traité de chim. hydrologiq.*, 2^e édit., 1873.)

ANALYSE ORGANIQUE. — Les composés organiques sont presque tous formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène; d'autres ne renferment que deux de ces éléments (carbone et hydrogène, carbone et oxygène); beaucoup en contiennent quatre : carbone, hydrogène, oxygène et azote; enfin, quelques-uns contiennent, en outre, soufre, ou phosphore, chlore, brome, iode, etc. — L'analyse chimique appliquée à ces composés peut être de deux genres, immédiate ou élémentaire; immédiate,

lorsqu'elle a pour objet de séparer les composés constituant immédiatement les corps organiques, d'en extraire des matières pures, des principes immédiats; élémentaire, lorsqu'elle a pour objet de déterminer la nature et le poids des éléments que renferment les substances organiques.

Analyse organique immédiate. — Quoique, dans ce genre d'analyse, les procédés à suivre pour isoler les mêmes matières l'une de l'autre varient d'après les proportions dans lesquelles ces matières sont unies, il est possible, cependant, de tracer la méthode la plus convenable pour réduire en principes immédiats une matière organique quelconque. Les préceptes généraux qui doivent servir ici de guide ont été donnés par M. Chevreul. — On détermine d'abord l'eau contenue dans la matière organique, au moyen du vide sec ou d'une température de 100^o, et on compare les deux résidus pour savoir si la chaleur a opéré quelque changement dans l'arrangement des molécules. On détermine ensuite la nature et le poids de la cendre que laisse la matière sèche, soumise à l'incinération dans un creuset de platine. Après ces essais, on étudie les propriétés physiques et organoleptiques, on examine l'action de la matière sur le tournesol, puis on la soumet à l'action des réactifs, qui sont ici de deux sortes : les *dissolvants* et les *précipitants*. — Le choix des dissolvants doit être fait de manière à ne pas dénaturer les corps que l'on se propose de séparer. On emploie d'abord des *dissolvants neutres* : eau, alcool, éther. On examine chacun des extraits aqueux, alcoolique et étheré, en cherchant surtout à séparer de ces derniers des matières cristallisables. Les cristallisations fractionnées sont souvent très-avantageuses, et en général, le principe du *fractionnement* appliqué à d'autres opérations, tel que la *méthode des dissolutions successives*, est à recommander pour la séparation de substances dont la solubilité et les propriétés chimiques sont peu différentes.

Le résidu indissous par l'éther, l'alcool et l'eau, ensuite mis en contact avec des *dissolvants acides* (eau acidulée par les acides azotique, chlorhydrique) et *alcalisés* ou *basiques* (solution de potasse), pour séparer des principes immédiats doués de l'alcalinité ou de l'acidité. (V. J. *ph.* 1872). — Lorsqu'on a épuisé l'action des dissolvants, on a recours aux *précipitants* : ce sont ordinairement les *acides*, les *bases salifiables* (eaux de chaux, de baryte, de strontiane; oxyde de plomb, oxyde d'étain, alumine gélatineuse, ammoniaque, magnésie, les *sels* (sous-carbonates, acétate et sous-acétate de plomb, sels d'alumine). — Pour étudier l'action de la chaleur, on ne doit chauffer que de très-petite

quantités de la substance dans des tubes de verre, vides d'air, ou dans des tubes pleins de mercure, et éviter que la matière organique soit exposée à la chaleur pendant un temps plus long que celui qui est nécessaire pour qu'elle éprouve le genre de modification qu'elle est susceptible de recevoir d'une première action de cet agent; on l'expose à une température plus élevée, puis on la chauffe à l'abri du contact de l'air. — Enfin, on doit avoir égard à l'action de l'oxygène de l'air, action qui est favorisée: par une élévation de température; par l'état où se trouve la matière organique quand elle est dissoute dans l'eau, ou bien seulement pénétrée par ce liquide; par l'existence simultanée de certains principes immédiats avec la même matière dissoute dans l'eau; par la présence d'un alcali. — La *distillation fractionnée* s'applique souvent pour séparer les huiles volatiles, pour obtenir des liquides purs. On place le mélange de liquides dans une cornue tubulée, et on distille en observant la marche d'un thermomètre à mercure fixé par sa tige dans le bouchon de la tubulure, et dont le réservoir plonge dans la vapeur du liquide bouillant. Dès qu'on arrive à un point d'ébullition constant, on isole l'une ou l'autre des substances contenues dans le mélange, en *fractionnant* les produits de la distillation, ne recueillant que les portions qui passent entre certaines limites de température assez rapprochées, et soumettant les produits distillés à de nouvelles distillations fractionnées. Cette marche donne quelquefois des séparations régulières lorsque les liquides composant le mélange ont des points d'ébullition assez éloignés; il n'en est plus de même lorsque la différence entre les points d'ébullition est moindre de 40° à 50°, comme dans le cas d'un mélange d'alcool et d'essence de térébenthine (*Moumené*), de deux alcools homologues, d'alcool et de sulfure de carbone (*Berthelot*). (V. J. Ch. m., 1864. — J. ph., 1864.) Lorsque l'air altère les substances organiques à leur point d'ébullition, on les distille soit dans le vide, soit dans une atmosphère d'hydrogène ou d'acide carbonique sec.

Analyse organique élémentaire. — Nous n'en dirons qu'un mot, et uniquement pour en donner une idée. — Elle s'exécute en chauffant dans un tube disposé horizontalement la matière organique avec un corps oxydant (*chlorate de potasse, bioxyde de cuivre* ou un mélange des deux, *chromate de plomb fondu*, etc.); les résultats de cette combustion sont de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique. L'une des extrémités du tube est effilée et fermée, l'autre communique avec un tube, de forme très-variable, contenant du chlorure de calcium fondu (ou des fragments de pierre ponce

préalablement calcinée et imprégnée d'acide sulfurique concentré), destiné à absorber l'eau; ce tube est suivi d'un autre à cinq boules, connu sous le nom d'*appareil* ou *tube de Liebig*, et contenant une solution de potasse caustique d'une densité 1,27, pour absorber l'acide carbonique. La différence de poids du tube à chlorure et du tube de Liebig, avant et après la combustion, donne le poids de l'eau et de l'acide carbonique, et par suite le poids de l'hydrogène et du carbone contenus dans la substance à analyser; quant à l'oxygène, il est dosé *par différence*; mais on accumule ainsi sur cet élément toutes les erreurs qui ont pu être commises dans la détermination des autres. Pour éviter les causes d'erreur provenant de cette manière d'opérer, plusieurs méthodes ont été successivement proposées pour doser *directement* l'oxygène. Celle de *Persoz* est fondée sur l'emploi du *deuto-sulfate de mercure* comme agent oxydant. L'acide et la base de ce sel fournissent de l'oxygène; tout le carbone de la substance organique passe à l'état d'acide carbonique en produisant un volume égal d'acide sulfureux, et l'hydrogène passe à l'état d'eau, en dégageant un volume d'acide sulfureux égal à la moitié de celui de l'hydrogène. Quand l'azote fait partie de la substance, il reste pour résidu et accompagne les gaz sulfureux et acide carbonique qui s'analysent par une solution de *bichromate de potasse* dans l'*acide sulfurique*. Connaissant la quantité de carbone, d'hydrogène et d'azote, on en retranche la somme du poids de la substance organique, et on a le poids de l'oxygène. M. Al. Mitscherlich a proposé, dans le même but, une méthode basée sur la propriété que possède le bioxyde de mercure de brûler les matières organiques à une température inférieure à celle à laquelle il se dédouble en mercure et en oxygène. L'eau et l'acide carbonique sont recueillis et pesés comme d'habitude; le mercure ramené à l'état métallique est également pesé; le poids de l'oxygène de la matière analysée est égal au poids d'oxygène renfermé dans l'eau et l'acide carbonique, moins celui de l'oxygène uni au mercure.

Pour les *matières organiques azotées*, dont l'azote se dégage à l'état d'ammoniacque lorsqu'on les traite par la potasse, on commence par doser à part, comme nous l'avons dit plus haut, le carbone et l'hydrogène; quant à l'azote, on en détermine la proportion en *volume* ou en *poids*. Le dosage en volume se fait dans un tube à combustion où l'on place la substance à analyser, mêlée d'oxyde de cuivre et recouverte de tournure de cuivre, préalablement grillée, puis réduite par l'hydrogène. En chauffant, le carbone est converti en acide carbonique; l'hydrogène en eau; l'azote se dégage;

on le recueille avec l'acide carbonique dans une cloche graduée, renversée sur le mercure et faisant fonction de gazomètre. L'acide carbonique est absorbé par la potasse; reste l'azote, plus l'air que contenait la cloche et dont le volume a été déterminé avant la combustion. Le tube à combustion doit avoir 60 à 80 centim. de long, son extrémité fermée est arrondie à la lampe. Au fond du tube on introduit une couche de carbonate (de plomb ou de cuivre ou du bicarbonate de soude) qui dégage de l'acide carbonique sous l'influence de la chaleur, et on ne commence la combustion que lorsque l'appareil ne contient plus que ce gaz, ce que l'on obtient en opérant, successivement et à plusieurs reprises, un dégagement d'acide carbonique, puis le vide, au moyen d'une petite pompe pneumatique. — Le dosage de l'azote en poids, d'après la méthode de MM. Varrentrapp et Will, consiste à transformer par la chaleur en gaz ammoniac l'azote de la substance à analyser, que l'on mélange, dans ce but, avec de la *chaux sodée* (mélange de chaux caustique, 2, et d'hydrate de soude, 1). Le gaz ammoniac est reçu au sortir du tube à combustion (long de 40 à 45 centim.) dans un tube à trois boules, contenant de l'acide chlorhydrique pur, d'une densité 1,13 environ. La combustion terminée, on verse dans le liquide du tube à boules un léger excès de chlorure de platine très-pur, et on évapore à siccité au B.-M., le précipité jaune de chlorure double de platine et d'ammonium est lavé à l'alcool éthylique, recueilli sur un filtre, séché et pesé; le poids du sel double fait connaître celui de l'azote, sachant que 100 p. de ce sel équivalent en poids à 6 p., 349 d'azote en poids. Comme contrôle, on pèse le résidu de platine métallique provenant de la calcination du sel double: 100 de platine équivalent, en poids, à 14,355 d'azote. Pour le dosage de l'azote dans les engrais et autres produits commerciaux, et afin d'opérer sur 25 à 30 gr. de matière, M. Ch. Mène a modifié l'appareil précédent, et substitué aux tubes à combustion des cornues de terre, semblables à celles qui servent à la préparation de l'oxygène, de l'ammoniaque, etc. (V. Un. ph. 1867). Le gaz ammoniac peut aussi être recueilli dans une quantité déterminée d'acide sulfurique ou chlorhydrique titré, correspondant à un certain poids d'azote. L'abaissement du titre de l'acide (duquel on déduit la proportion d'azote), après la combustion, est évalué à l'aide d'une solution titrée de potasse ou de soude caustique (Bineau). Dans le procédé de M. Péligot, qui est généralement adopté (très-employé pour doser l'azote des engrais azotés, guanos, etc.), on se sert d'acide sulfurique titré que l'on sature, après la combustion dans un tube de

fer, avec une solution titrée également de saccharate de chaux (dissolution de chaux dans l'eau sucrée). Dans ces procédés de dosage en poids, l'aspiration d'air à la fin de chaque opération, est remplacée par l'hydrogène que fournit 1 gr. d'acide oxalique, préalablement introduit au fond du tube à combustion. Ce procédé de dosage, d'une exécution facile et rapide, a été proposé par M. A. Herbelin, comme moyen d'essai applicable à un certain nombre de substances et de préparations pharmaceutiques (*lait, opium, quinquina, sirop d'orgeat, etc.*) (V. Un. Ph. 1868).

L'analyse élémentaire des matières organiques azotées se fait simultanément en une seule opération, en suivant la modification indiquée par M. Schloësing qui recueille l'azote à la suite des tubes d'absorption de l'eau et de l'acide carbonique provenant de la combustion de la matière, et balait les appareils, au début et à la fin de l'analyse, par l'oxygène pur et sec; la séparation de l'oxygène et de l'azote est ensuite opérée par un réactif approprié, et une disposition spéciale de l'appareil (V. Un. Ph. 1867).

La présence du soufre dans les matières organiques entraîne une légère modification dans le procédé de dosage du carbone; car le soufre, étant converti par l'oxyde de cuivre en acide sulfureux que la potasse absorbe en même temps que l'acide carbonique, pourrait être dosé comme tel. Pour parer à cette cause d'erreur, on met entre le tube de chlorure de calcium et le tube de Liebig, un autre tube long de 0^m,10 à 0^m,12, rempli d'oxyde pur de plomb parfaitement sec, qui absorbe le gaz sulfureux en passant à l'état de sulfate de plomb. — La présence du soufre n'exerce aucune influence sur le dosage de l'azote des matières organiques azotées. Pour doser le soufre, on chauffe la matière organique avec un mélange de carbonate de baryte (2 p.) et d'azotate de potasse (1 p.); le soufre est converti en acide sulfurique qui s'unit à la baryte, et si, après la combustion, on reprend la masse par l'acide chlorhydrique étendu, tout se dissout, à l'exception du sulfate de baryte, qui est lavé, séché et pesé avec soin. On peut aussi convertir le soufre en acide sulfurique en chauffant la matière, qui ne doit pas être volatile, soit avec de l'acide azotique rouge fumant, soit avec un mélange d'acide azotique à 39° B° et de chlorate de potasse (Pearson), soit avec un mélange de potasse et d'azotate de potasse purs, et sursaturant par l'acide chlorhydrique la solution du produit: on précipite ensuite par une solution titrée de chlorure de baryum. La conversion du soufre en acide sulfurique s'opère également en traitant la matière par l'eau régale; la plus convenable pour cette application doit se com-

poser, d'après M. Lefort, de 3 volumes d'acide azotique et de 1 volume d'ac. chlorhydrique, très concentrés (V. *Un. Ph.* 1869).

Si l'on a à brûler une matière organique contenant du *chlore*, il ne faut pas employer l'oxyde de cuivre; car le chlorure de cuivre qui se forme, se volatilise et se dépose dans le tube à chlorure de calcium, dont il augmente le poids. On obvie à cet inconvénient en remplaçant l'oxyde de cuivre par le *chromate de plomb*; le chlore est transformé en chlorure de plomb qui, étant fixe à la chaleur rouge, ne se volatilise point. Quant au dosage du chlore, on broie la matière organique avec un excès de *chaux pure* calcinée, puis on chauffe au rouge, on reprend par l'acide azotique et on précipite par une solution titrée d'*azotate d'argent*. On peut remplacer la chaux par un mélange de *potasse* et de *soude* ou de *soude* et de *chaux*. — On emploie un procédé analogue pour les matières organiques contenant du *brôme*, de *Iode*; quand on veut doser ce dernier corps, on ajoute à la chaux du *carbonate de potasse pur*. — Lorsque le *phosphore* n'existe pas dans la matière organique concurremment avec le soufre, on le dose comme ce dernier, ou bien on brûle la matière par l'acide azotique, sur un poids connu d'*oxyde de plomb* puis on calcine fortement et on pèse; l'augmentation de poids fait connaître celui de l'acide phosphorique, et, par suite, du phosphore. — Si la matière organique contient à la fois du soufre et du phosphore, on les convertit simultanément en acide sulfurique et phosphorique, puis on précipite par le chlorure de baryum au milieu d'une liqueur parfaitement neutre; on pèse le précipité, puis on lave avec de l'acide chlorhydrique étendu; il éprouve une perte de poids correspondant à la quantité de phosphate de baryte.

Dans ces données sur l'analyse élémentaire organique, se trouvent toutes celles qui sont applicables à l'analyse des Engrais. Cela nous dispense d'un article spécial sur ce sujet. (V. CHEVALLIER, *Dict. des falsificat.* 6^e édit. 1882.)

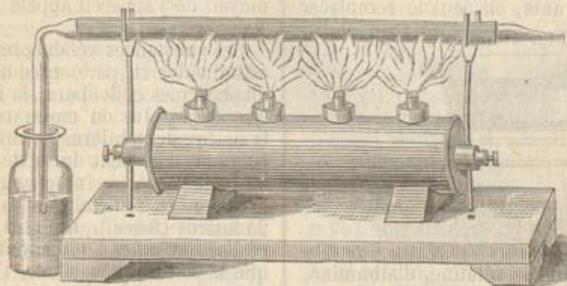
Pour le dosage de l'ammoniaque (et par suite de l'azote) contenue dans les engrais ou les *composts* (mélanges employés comme engrais), M. Bobierre a fait connaître un appareil qu'il a nommé *ammonimètre* (fig. 163). (Pour son

modus operandi, nous renvoyons au *Traité d'analyse chimique*, de M. Poggiale, p. 577; c'est l'application du procédé de M. Peligot.)

(THÉNARD, *Traité de chimie*, t. V., p. 245-408. — PERSOZ, *Introduction à l'étude de la chimie moléculaire*, p. 739-797. — LIEBIG, *Instruction sur l'analyse des corps organiques*, 1838. — H. ROSE, *Traité de chimie analytique*, édit. française originale. — BARRESWIL et SOBRERO, *Appendice à tous les traités d'anal. chim.*, 1843. — R. FRÉSENUS, *Traité d'analyse chimique qualitative et quantitative*, 1866-1867. — WILL, *Guide de l'analyse chimique*, trad. par Risler, 2^e édit., 1858. — GERHARDT et CHANCEL, *Précis d'analyse chimique qualitative et quantitative*. — BOLLEY, *Manuel pratique d'essais et de recherches chimiques*, 1877. — WURTZ, *Dict. de chim.* t. 1, p. 249-297.)

Depuis quelques années, l'analyse chimique s'est enrichie de deux nouvelles méthodes, remarquables, fondées sur des principes de physique; nous voulons parler de la *dialyse* et de l'*analyse spectrale*.

(Fig. 163.)



Dialyse. — La dialyse, ainsi appelée par opposition à *analyse*, est la séparation des substances par *diffusion*, c'est-à-dire par le passage ou le mélange spontané d'une substance en solution dans l'eau, à l'eau distillée, à travers un dia-

phragme membraneux ou *septum* interposé entre les deux liquides. La diffusion augmente, en général, avec la température. Cette application à l'analyse, des phénomènes d'osmose observés par Dutrochet, est due aux belles recherches de Th. Graham, sur la diffusion moléculaire (*Annuaire de chimie et de physique*, juin 1862). Au point de vue de leur facilité à traverser les membranes minces, Graham a divisé les corps en deux classes : les *cristalloïdes* ou substances cristallisables (*urée*, *sucre*, les divers *sels*, les acides *chlorhydrique*, *sulfurique*, etc.), très-diffusibles, qui s'endosmosent rapidement et peuvent se dissoudre; et les *colloïdes* (*colle* ou *gelatine*, *albumine*, *amidon*, *gomme*, *tannin*, *dextrine*, *pectine*, *caramel*, *silice hydratée*, *alumine en gelée*, *peroxydes métalliques hydratés*, *matières extractives végétales et animales*, etc.), qui se diffusent très-peu ou pas du tout, ayant peu ou point de tendance à cristalliser, qui ne se

dissolvent pas réellement, qui se gonflent au contact des liquides et forment des gelées plus ou moins épaisses; dont, en général, l'équivalent est élevé et le volume atomique considérable. De plus, les colloïdes sont aussi perméables que l'eau pure aux substances diffusibles, tandis qu'elles s'opposent complètement au passage des matières colloïdes comme elles-mêmes. La séparation des cristalloïdes d'avec les colloïdes s'effectue avec autant de netteté que si l'on avait soumis à l'action de la chaleur un mélange de substances volatiles et fixes. Elle s'opère au moyen du dialyseur (fig. 164) consistant en un tambour de papier parchemin, ou même de papier à lettre, monté sur un vase de verre circulaire ou sur un cercle de gutta-percha de 25 à 30 centim. de diamètre, de manière à former un tamis, et qui plonge dans un vase contenant de l'eau; la matière à dialyser est mise, sous une épaisseur de 1 à 2 centim., dans le dialyseur; la substance cristalloïde se rend dans l'eau extérieure, après avoir traversé la membrane, agissant comme colloïde, qui retient seulement la substance non cristallisable ou colloïde. Le papier ou agent dialyseur étant attaqué par certains dissolvants, on peut le remplacer

(Fig. 164.)



par du calicot enduit de gélatine, d'albumine, par toute autre membrane colloïde, par un vase poreux de terre de pipe, peu cuite (*Guignol*); il en est de même du dialyseur auquel on peut substituer soit un tube ouvert aux deux extrémités, dont l'une est fermée par un morceau de papier-parchemin, ou par un morceau de parchemin, de baudruche; soit des ballons de collodion (*Guichard*) (V. *Un. ph.* 1870). La méthode dialytique, féconde en résultats, paraît appelée à influer puissamment sur l'analyse organique immédiate, et à rendre de grands services en chimie pour la préparation de la silice, de l'alumine, des oxydes de fer et de chrome, etc.; en toxicologie et dans les recherches médico-légales, pour la recherche des poisons minéraux et organiques (*acide arsénieux, énéthique, morphine, strychnine, brucine, digitaline*, etc.) mélangés à des substances organiques ou alimentaires; en pharmacie, pour la préparation de certaines matières extractives végétales ou animales; en physiologie,

pour l'étude d'un grand nombre de phénomènes de la vie animale et végétale; et, dans les arts, pour la séparation et l'extraction de diverses substances salines, sucs végétaux, etc.

C'est ainsi que M. Buchner a séparé l'asparagine du mucilage de la guimauve; que Liebig a séparé l'alloxane d'un mucus provenant d'un catarrhe intestinal; que M. Redwood a séparé certains principes actifs (généralement cristallisables) que les substances naturelles présentent combinés avec des matières inertes; que M. Atfield a séparé de quelques sucs végétaux (sucs de tiges de pommes de terre, de belladone, de laitue, de choux, de concombres, etc.) certains corps cristallisables (nitrate de potasse, chlorure de potassium, sucre, etc.); que M. Whitelaw, de Glasgow, a séparé les sels de la saumure provenant des salaisons de viande et convertit le jus de viande qui en résulte en tablette de bouillon; que M. Péligot a séparé l'urée des résidus organiques de l'eau de Seine; que M. Dubrunfaut a pu séparer des derniers jus sucrés une portion notable des sels qu'ils renferment, et leur permettre de fournir une nouvelle dose de sucre cristallisé; il a réalisé cette séparation, en grand, au moyen de l'appareil appelé *osmomètre*. (V. *J. Ph.* 1869).

Les substances vénéneuses solubles sont des cristalloïdes et, par conséquent, traversent les diaphragmes colloïdaux; la séparation ou dialyse se fait plus ou moins rapidement suivant la nature des matières organiques qui les accompagnent; elle peut durer de 1 à 5 et 10 jours; on peut l'accélérer en changeant l'eau du vase extérieur et la membrane du septum toutes les 24 heures (*Réveil*). Enfin la dialyse peut être réalisée avec des liquides autres que l'eau, tels que le sulfure de carbone, l'ess. de térébenth.

Quelques chimistes pensent que la décoloration par le charbon est plutôt un phénomène de dialyse que le résultat d'une combin. des mat. color. avec le charbon (*Un. ph.* 1862, 1866).

Analyse spectrale. — Wollaston, en 1802, et, plus particulièrement, Fraunhofer, en 1815, observèrent que le spectre solaire (composé, comme on le sait, de sept couleurs inégalement réfrangibles) était traversé dans sa largeur par un certain nombre de lignes noires ou *raies*, très-déliées et très-inégalement espacées. Fraunhofer étudia spécialement leur position et vit qu'elles se présentaient constamment dans le même ordre et dans la même disposition. Il désigna, par les huit premières lettres de l'alphabet, les huit raies principales, les plus apparentes et à positions fixes, correspondant toujours au même point du spectre, c'est-à-dire aux rayons de la même réfrangibilité. Ces raies principales ont gardé le nom de *raies de Fraunhofer*; mais elles

sont infiniment plus nombreuses; Fraunhofer en a compté plus de six cents dans toute la longueur du spectre, depuis le rouge jusqu'au violet, et des études précises faites en Angleterre, en Allemagne et en Italie, en ont porté le nombre jusqu'à trois mille.

Si l'on reçoit à travers un prisme des rayons émanés d'une source lumineuse terrestre (bec de gaz, lampe, métal en fusion, etc.), ces lumières artificielles fournissent également des spectres colorés, mais qui sont caractérisés par des raies transversales, colorées, brillantes, que le spectre solaire ne possède pas, et dont la distribution diffère selon la nature de la lumière observée; ces spectres se distinguent en outre, du spectre solaire par le nombre et l'arrangement des couleurs.

C'est sur ces observations du spectre et sur ce fait capital, à savoir: que les vapeurs incandescentes des composés métalliques introduits dans une flamme décèlent toujours, dans le spectre de cette flamme, la présence et la nature du métal par des raies transversales brillantes, plus ou moins nombreuses et visibles, caractérisées par leur position respective, leur netteté ou leur diffusion, leur nombre et leur coloration; c'est sur ces faits, disons-nous, que MM. Bunsen et Kirchhoff fondèrent, en avril 1860, une nouvelle méthode d'analyse, dite *spectrale*, aussi remarquable par sa simplicité et son extrême sensibilité (V. p. 55) que par sa généralité et sa certitude (1). Ils démontrèrent que les raies caractéristiques que chaque métal (alcalin ou alcalino-terreux) fait naître dans le spectre d'une flamme, sont d'autant plus visibles que la température de la flamme est plus élevée et son pouvoir éclairant moindre; et que l'observation de ces raies constitue un moyen d'analyse sûr, facile et d'une grande puissance.

Les deux éminents professeurs de l'Université d'Heidelberg ont reconnu, par cette méthode délicate, que des corps, comme le lithium, réputés très-rares, sont, au contraire, des plus répandus dans la nature; en outre, ils ont été amenés à découvrir, dans certains produits minéraux, dans quelques eaux minérales, deux nouvelles substances métalliques: le *rubidium* et le *caesium*, dont les traces eussent été peut-être inappréciables par les

(1) Dès 1846, M. Zantedeschi, physicien italien, avait émis l'idée de considérer le spectre lumin. comme un ANALYSEUR CHROMATIQUE, susceptible de révéler l'existence de corps terrestres et planétaires.

De son côté, et beaucoup plus tard, M. Cartmell a fait connaître une MÉTHODE PHOTOCIMIQUE pour reconnaître les alcalis fixes et les terres par les diverses teintes qu'ils communiquent à la flamme incolore d'un corps en combustion. Cette méthode consiste à interposer entre l'œil et la lumière un milieu coloré susceptible d'intercepter une couleur déterminée, et de laisser passer les autres. (V. UN. PHARM., 1860.)

seules ressources de l'analyse chimique. A l'aide des mêmes moyens d'investigation, un autre métal, le *thallium*, fut découvert presque en même temps, en 1861, par M. Crookes, en Angleterre; et, en 1862, par M. A. Lamy, en France; l'*indium*, en 1863, par MM. Reich et Richter; enfin dans ces derniers temps, le *gallium* par MM. Lecoq de Boisbaudran et Jungfleisch; le *philippium* et le *decipium* par M. Delafontaine (V. Bull. un. ph. 1879).

La même méthode a permis aussi à M. Kirchhoff de connaître la constitution de l'atmosphère du soleil et de déterminer la nature des métaux qui entrent dans sa composition. L'argent, l'or, le cuivre, le plomb, l'étain, le mercure, l'antimoine, le lithium, le strontium, paraissent y manquer, ainsi que le silicium et l'aluminium, les deux éléments de l'argile si abondante à la surface de la terre; mais le potassium, le sodium, le magnésium, le fer, le nickel et le chrome, y ont été reconnus.

L'appareil (*spectromètre*) dont se sont servis MM. Bunsen et Kirchhoff se compose d'une caisse ou boîte noircie intérieurement, dont la base est un trapèze reposant sur trois pieds. Les deux parois de la boîte, répondant aux côtés obliques du trapèze, et faisant entre elles un angle de 58° environ, supportent deux lunettes. L'une a son oculaire remplacé par un disque de laiton muni d'une fente verticale, placée au foyer de l'objectif; devant cette fente, on place une lampe, de manière que l'axe de la lunette rencontre le bord de la flamme; c'est à cet endroit de la flamme que l'on maintient l'extrémité du fil de platine très-fin qui est chargé de la perle du sel à examiner (de préférence un chlorure). Entre les objectifs des lunettes, on place un prisme creux, d'un angle de 60°, rempli de sulfure de carbone. Ce prisme est supporté par un axe vertical traversant le fond de la boîte, et portant à son extrémité inférieure un petit miroir pouvant tourner avec le prisme à l'aide d'un bras adapté à l'axe. A la hauteur du miroir, on dispose une échelle horizontale dont on lit les divisions au moyen d'une petite lunette dirigée vers ce dernier. Les raies sont d'autant plus marquées que la combinaison soumise à l'expérience est plus volatile; un même sel donne des spectres d'autant plus brillants que la température de la flamme est plus élevée.

Le spectromètre a reçu de M. Steinheil, de Munich, et, en dernier lieu, de M. Duboscq, des modifications qui en facilitent l'usage. Au moyen d'une disposition ingénieuse des pièces de l'appareil, M. Duboscq lui a donné la forme verticale d'un microscope ordinaire (*spectroscope*); ainsi modifié, il est très-commode pour l'observation et s'emploie maintenant dans les laboratoires de chimie.

Les spectres des métaux alcalins et alcalino-terreux sont caractérisés, savoir : le *potassium*, par deux raies : l'une, rouge sombre; l'autre, violette; le *sodium*, dont le spectre est le plus facile à reconnaître, et, en même temps, le plus sensible, par une raie unique, jaune très-brillante; le *lithium*, par 2 raies, l'une, jaune très-faible; l'autre, rouge, très-brillante; le *strontium*, par 8 raies : 6 rouges, 1 orangée et 1 bleue parfaitement isolée et très-intense; le *calcium*, par 2 raies : 1 orangée et 1 verte; le *baryum*, dont le spectre est plus compliqué, par quelques raies rouges et 5 raies vertes; le *rubidium*, par 1 raie rouge; le *cesium*, par 2 raies bleues; le *thallium*, par 1 raie verte aussi isolée que la raie jaune du sodium ou la raie rouge du lithium (V. *Un. ph.* 1862). L'*indium* et le *gallium* ont des raies bleues.

Le spectre du *phosphore* donne 2 belles raies vertes et 1 troisième un peu moins visible (P. *Christofle et Beilstein*) (V. *Un. pharm.*, 1863); le spectre du *soufre* donne 3 raies violettes très-larges et un grand nombre d'autres raies très-fines (*Mulder*). MM. *Boettger, Simmler, Erdmann*, ont observé les spectres du *bore*, des *chlorures de bismuth*, de *manganèse*, de *plomb*, de *cuivre*, du *cyanogène*, etc.

Le *chlorure de chrome* ne donne pas de spectre particulier; mais l'*acide chlorochromique* donne un spectre très-beau et très-compliqué, présentant 16 raies principales : 3 violettes, 8 vertes, 1 jaune, 2 orangées et 2 rouges.

Pour les métaux, autres que ceux de la première série, la question est plus complexe; c'est ainsi que le fer ne possède pas moins de 70 raies brillantes. De plus, il paraît résulter des expériences de M. A. *Mitscherlich*, que les métaux n'ont pas, comme on le croyait, toujours le même spectre, quelle que soit la combinaison dans laquelle ils se trouvent engagés; ce serait le métal lui-même réduit dans la flamme qui produirait le spectre.

MM. *Plucker et Hittorf* ont constaté que certains corps, comme l'*azote*, le *soufre*, ne donnent pas un spectre unique, mais deux

spectres très-différents, selon la température à laquelle on soumet le gaz ou la vapeur incandescente. Ils nomment *premier spectre* celui qui correspond à la température la moins élevée, et *second spectre*, celui qui correspond à une température plus élevée. L'*oxygène*, le *chlore*, le *brome*, l'*iode*, etc., n'ont qu'un spectre. En étudiant les spectres des gaz, MM. *Plucker et Hittorf* ont vu, en outre, qu'il n'y a pas de spectre de corps composé; c'est au reste une question encore très-controversée. Ainsi le gaz oxyde de carbone, l'*acide carbonique*, le gaz oléfiant, le gaz des marais, le sulfure de carbone, etc., donnent le spectre de la vapeur de carbone (*Attfeld, Morren*), un des plus beaux et des plus curieux que l'on puisse observer.

Des recherches récentes ont montré que l'étude comparative des spectres des métalloïdes conduit à classer ceux-ci dans l'ordre que leur assigne déjà l'ensemble de toutes leurs autres propriétés (*Troost et Hautefeuille, Ditte*).

M. *Stoddart* a examiné les spectres fournis par un certain nombre de préparations pharmaceutiques les plus usitées (infusions, solutés, teintures, vins médicaux, etc.) qui présentent des raies noires, constantes, dites *raies d'absorption*, remplaçant une partie du faisceau de la lumière transmise (V. *Un. Ph.* 1870). D'autres recherches permettent d'espérer que l'analyse spectrale donnera de fécondes applications en physiologie et en toxicologie (V. *GRANDEAU, instruct. pratiq. sur l'anal. spectr.* 1863; *DELAFONTAINE* 1878).

Jusqu'à présent l'analyse spectrale est restée essentiellement qualitative; les travaux de M. *Janssen* donnent lieu d'espérer qu'elle pourra donner des déterminations quantitatives, ramenées à des mesures photométriques (V. *Un. Ph.* 1871). D'après ces idées, MM. *Champion, Pellet et Grenier* ont proposé un appareil fondé sur la mesure de l'intensité d'une raie brillante d'un corps pour doser ce corps; pour doser, par exemple, la soude dans les cendres des végétaux (V. *J. ph.* 1873).

CHIMIE PATHOLOGIQUE (1)

SANG. — Le sang de l'homme, des mammifères et des oiseaux constitue un liquide rouge plus ou moins foncé, opaque, alcalin à l'état normal, d'une densité de 1,050 à 1,057 à + 15°, d'une saveur salée, d'une odeur

fade particulière; 1000 parties de sang humain contiennent, d'après M. *Dumas*:

	790,37	Eau.
869,15 de	40,98	Matière grasse phosphorée, cholestérine, séroline, acides margarique et oléique libres, sel marin, chlorure de potassium, sel ammoniac, carbonates de soude, de chaux et de magnésie, phosphates de soude, de chaux et de magnésie, sulfate de potasse, lactate de soude, sels formés par des acides gras fixes et volatils.
		67,80 Albumine.
sérum		
renfermant		

(1) On trouvera cette matière traitée avec plus de détail dans le *Traité de Chimie pathologique*, du docteur *LUÉATIER*; voyez aussi : P. *SCHUTZENBERGER*, *Chimie appliquée à la Physiologie, à la Pathologie*, 1864; *Chimie médicale*, Méru 1879.