

nière, le rectangle sera divisé en huit angles égaux par sept plis rayonnants du milieu du premier pli et tous saillants sur

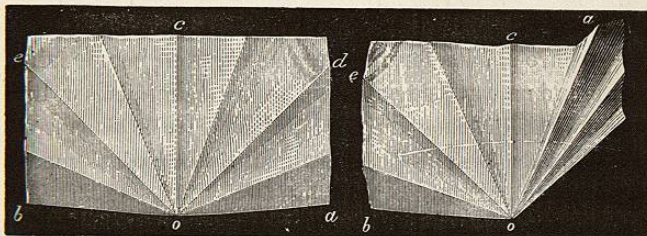


Fig. 57.

la même face du filtre (fig. 57)<sup>1</sup>. Cela fait, on partage, en commençant par les bords, chacun des angles par un nouveau pli qui doit être saillant sur la face opposée; on

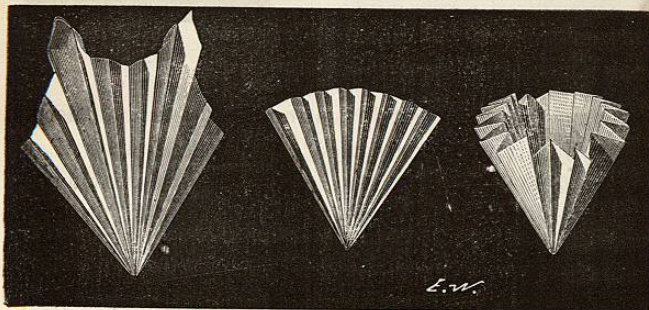


Fig. 58.

obtient ainsi une sorte d'éventail à bord anguleux (fig. 58) que l'on ferme pour pouvoir le régulariser d'un seul coup de ciseaux donné à une hauteur convenable. En séparant

1. Quand on veut faire un filtre à très-petits plis, on divise le rectangle en 16 angles saillants sur la même face.

les deux feuilles qui le composent, on voit que les plis sont alternativement saillants vers les deux faces du papier, sauf aux deux points opposés où sont les bords *oa* et *bb*; il suffit de partager chacun des deux angles correspondants par un nouveau pli, saillant en sens inverse de ceux qui les limitent, pour que le filtre soit terminé et reste ouvert comme l'indique la figure.

61. Les règles à observer dans les filtrations sont exposées avec détail dans le second volume de cet ouvrage (p. 106 et suiv.); on y trouvera également la description et l'usage des pipettes, des fioles, etc., employées pour laver les précipités. (*V. Anal. quant.*, n° 68, p. 113.)

## IV

## OPÉRATIONS PHYSIQUES.

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

63. **Fusion.** — On fait souvent fondre une substance, soit pour la combiner avec une autre, et la rendre, par-là, attaquable par les dissolvants (voy. *DÉSAGRÉGATION*, n° 86, p. 86), soit pour en extraire un métal, ou pour séparer une combinaison métallique d'avec une matière pierreuse. On peut encore avoir pour but de rechercher si par la fusion une substance perd quelque chose de son poids, soit par sa volatilité propre, soit parce qu'il s'en sépare quel-

qu'une de ses parties à la suite d'une décomposition. Ainsi, par exemple, beaucoup de sels cristallisés, soumis à l'action de la chaleur, éprouvent une première fusion dans leur eau de cristallisation : c'est la *fusion aqueuse*; mais cette eau se volatilissant peu à peu, le sel devient anhydre et reprend l'état solide, et ce n'est que par une chaleur beaucoup plus intense qu'il peut éprouver ensuite une deuxième fusion qu'on nomme la *fusion ignée*.

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

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

La chaleur favorise et accélère la dissolution non-seulement par les courants qu'elle détermine dans le liquide, mais surtout parce que la plupart des corps sont plus solu-

bles à chaud qu'à froid. La dissolution s'effectuera avec d'autant plus de rapidité, que le corps solide sera plus finement pulvérisé et qu'on l'agitiera plus fréquemment avec le dissolvant. Les dissolutions s'effectuent, à chaud, dans des capsules de porcelaine, dans des matras, dans des fioles à fond plat, ou dans des tubes à essai; lorsque le concours de la chaleur n'est pas nécessaire, on les fait dans des vases à précipités ou dans des verres à pied.

65. Lorsqu'un dissolvant ne peut plus rien dissoudre d'un certain corps, à une température donnée, on dit qu'il en est *saturé*. Il peut être utile de reconnaître ou constater si une dissolution est bien réellement et complètement saturée. On y parvient facilement au moyen d'un aréomètre particulier, très-léger, qui plonge dans la solution saturée (fig. 59). Un petit disque en fine toile de cuivre est fixé sur l'aréomètre, qui de plus porte un petit anneau en plomb nécessaire pour l'enfoncer dans la solution quand elle est très-dense. On dépose sur la capsule un ou deux cristaux bien nets du sel formant la solution, et l'on observe sur la tige aréométrique le point d'affleurement. Si la solution n'est pas saturée, les cristaux se dissolvent quelque peu et l'aréomètre, devenant plus léger, s'élève; si la solution est trop concentrée, les cristaux augmentent et l'aréomètre plus lourd s'enfonce. L'instrument est d'autant plus sensible, qu'il est plus léger, plus délicat, et que la tige est plus fine; dans ce dernier cas, il a une extrême sensibilité (M. Violette).

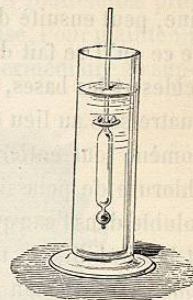


Fig. 59.

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

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

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

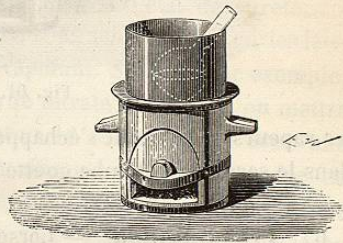


Fig. 60.

Lorsqu'un liquide doit être maintenu longtemps en ébullition, il distille, finit par disparaître, et souvent on est obligé de le renouveler plusieurs fois avant que son action soit complète. On peut éviter cet inconvénient, en disposant l'appareil comme l'indique la figure 61 : le ballon qui contient le liquide en ébullition, est fermé par un bouchon de liège dans lequel passe l'extrémité d'un serpentin de verre ;

celui-ci est enveloppé d'un manchon dans lequel circule sans interruption un courant d'eau froide. De cette manière

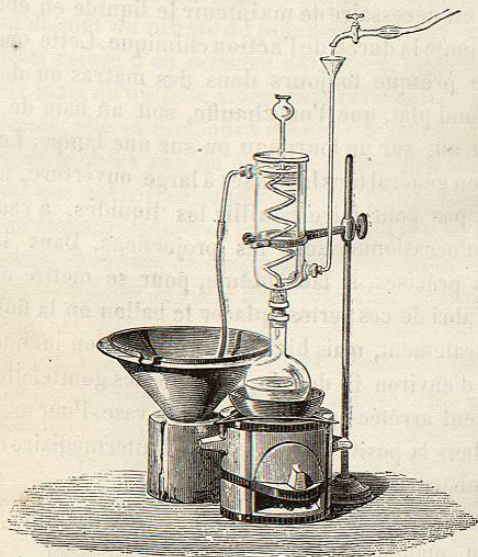


Fig. 61.

les vapeurs ne peuvent s'échapper, et le liquide condensé dans le serpentin retombe goutte à goutte dans le ballon.

67. **Cristallisation.** — Lorsque le corps passe lentement de l'état liquide à l'état solide, leurs molécules tendent à se grouper symétriquement les unes autour des autres de manière à affecter des formes régulières et géométriques qu'on appelle *cristaux*. La cristallisation peut avoir lieu par *voie ignée*, en faisant fondre le corps et en l'abandonnant ensuite à un refroidissement très-lent, comme cela a lieu pour le soufre, le bismuth, etc., ou bien par *voie humide*, en dis-

solvant le corps dans un liquide approprié et en exposant, suivant les cas, la solution au refroidissement ou à l'évaporation; c'est ainsi que l'on peut faire cristalliser du soufre dissous dans le sulfure de carbone, et la plupart des sels de leur dissolution dans l'eau.

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

68. On peut faire cristalliser les solutions soit en les laissant refroidir, soit en les évaporant. S'agit-il, par exemple, d'obtenir une cristallisation de nitrate de potasse, on mettra ce sel dans une capsule et on le remuera bien avec une quantité d'eau bouillante insuffisante pour le dissoudre en totalité; la solution saturée, étant filtrée, puis abandonnée au refroidissement dans un repos parfait, laissera déposer en beaux cristaux toute la portion du nitrate de potasse que l'eau bouillante peut tenir en dissolution de plus que l'eau froide. Quand on veut amener à cristallisation une solution étendue, il faut l'évaporer sur le feu jusqu'à ce qu'il se forme une pellicule à sa surface, ou bien qu'une goutte déposée sur une plaque de porcelaine se remplisse de petits cristaux. On abandonne alors, dans un cristalliseur (fig. 62), la solu-

tion concentrée au refroidissement, et quand les cristaux sont bien formés, on les sépare du liquide qui porte le nom d'*eau-mère*, on les lave avec un peu d'eau, puis on les laisse égoutter et sécher. Les cristaux seront d'autant plus nets et volumineux que le refroidissement aura été plus lent et le repos plus parfait. En général, on



Fig. 62.

peut obtenir de nouveaux cristaux en évaporant les eaux-mères décantées, et, si le sel était pur, l'opération pourrait même être conduite ainsi jusqu'à la dernière goutte; cependant, quand on fait cristalliser des sels impurs, les matières étrangères se concentrent dans les eaux-mères et peuvent souiller le produit des cristallisations ultérieures; il convient de mettre ceux-ci de côté, et de ne pas les réunir aux premiers cristaux obtenus, qui sont ordinairement dans un plus grand état de pureté.

La cristallisation par refroidissement des dissolutions, applicable dans le plus grand nombre de cas, ne convient évidemment pas pour les corps qui ont à peu près le même degré de solubilité dans l'eau froide et dans l'eau chaude, comme le chlorure de sodium et quelques autres sels. On fait cristalliser ces corps en abandonnant leur solution à l'évaporation spontanée.

69. Parmi les cristaux qui se forment au sein d'une solution aqueuse, il en est plusieurs qui se séparent à l'état *anhydre* : tels sont les nitrates de plomb et de potasse, le sulfate de potasse, le chlorure de sodium, etc. ; d'autres, en bien plus grand nombre, se combinent avec des quantités d'eau variables, et contiennent, comme on dit, de l'*eau de*

*cristallisation*. La quantité d'eau de cristallisation que contient un même sel, peut varier suivant les conditions dans lesquelles la cristallisation s'est effectuée, elle dépend particulièrement de la température; mais quelle que soit cette quantité, on peut dire qu'un sel contient toujours de l'eau de cristallisation en proportion définie, car l'oxygène de l'eau est un multiple ou un sous-multiple par un nombre entier de celui de la base salifiable.

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

70. La plupart des sels peuvent perdre leur eau de cristallisation, en totalité ou en partie, quand on les expose à une chaleur modérée. Il en est beaucoup qui se déshydratent complètement à 100°, mais d'autres exigent une température bien plus élevée pour perdre les dernières portions de l'eau de cristallisation qu'ils contiennent. Quand on chauffe certains cristaux, et particulièrement ceux qui ne renferment pas d'eau de cristallisation, comme le chlorure de sodium, le nitrate de plomb, etc., on remarque qu'ils se brisent avec violence en faisant entendre un bruit particulier

qui a reçu le nom de *décrépitation*. Ce phénomène doit être surtout attribué à une répartition inégale de la chaleur, qui détermine la rupture des cristaux, et non à une expansion subite de la petite quantité d'eau qu'ils peuvent contenir, car ils décrépitent encore par la chaleur, lorsque, par une exposition prolongée dans le vide sec, ils ont été privés de la petite quantité d'eau interposée entre leurs molécules. En analyse quantitative on a souvent à se tenir en garde contre les décrépitations, qui peuvent facilement projeter au dehors des vases une portion de la matière; on parvient en général à se soustraire à cet inconvénient en ne calcinant ces sortes de sels que réduits en poudre fine préalablement maintenue assez longtemps à une température de peu supérieure à celle de l'eau bouillante.

Séparation des substances fixes d'avec les substances volatiles.

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

L'évaporation se fait presque toujours dans des vaisseaux ouverts, larges et peu profonds, que l'on nomme *capsules*. Suivant la nature des liquides on se sert de capsules de porcelaine, d'argent ou de platine. Les capsules de porcelaine sont d'un excellent usage et conviennent dans la plupart des cas; on se sert avec avantage des capsules d'argent pour évaporer les liquides qui ne contiennent pas d'acide

libre; les capsules de platine sont extrêmement utiles et peuvent être employées toutes les fois que le liquide à évaporer ne contient pas d'eau régale. On peut aussi évaporer les liquides dans des vases de verre très-mince, que l'on se procure aisément dans les laboratoires en coupant les fonds de cornues, de ballons ou de fioles, à une hauteur convenable et en les bordant ensuite à la lampe.

72. On ne soumet, en général, à l'évaporation spontanée que les solutions que l'on veut amener à cristalliser de cette manière, mais on a recours à la chaleur toutes les fois qu'on se propose d'arriver à une prompte volatilisation. Pour que l'évaporation soit rapide, il faut toujours que l'air se renouvelle à la surface du liquide, afin que les vapeurs puissent être entraînées; sans cette condition, l'eau à la température ordinaire et à l'air libre s'évaporerait bien plus vite que l'eau chauffée dans une étuve fermée. C'est pour ce motif que l'on fait ordinairement les évaporations à feu nu (fig. 63), sous le manteau d'une cheminée. Mais il convient alors de garantir le liquide qui s'évapore de la poussière et de la suie qui pourraient y tomber. On y parvient

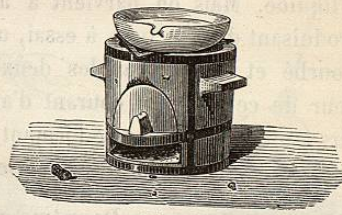


Fig. 63.

en couvrant la capsule avec une feuille de papier à filtre, maintenue au moyen d'une baguette de verre, ou fixée à un cerceau que l'on peut élever ou abaisser à volonté au-dessus du fourneau.

73. Les évaporations de petites quantités de liquide dans

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

74. Dans le cours d'une analyse qualitative il peut être utile d'évaporer un liquide dans un tube fermé par un bout. L'évaporation faite de cette manière exige en général beaucoup de temps, surtout quand il faut modérer la température, parce qu'il n'y a aucun mouvement d'air à la surface du liquide. Mais on parvient à accélérer l'opération en introduisant dans le tube à essai, un autre tube plus petit, recourbé et ouvert par les deux bouts; il s'établit à la faveur de ce tube un courant d'air qui entraîne les vapeurs à mesure qu'elles se forment. (Voy. pour plus de détails, l'art. ÉVAPORATION de l'Analyse quantitative, p. 85 à 95.)

75. **Distillation.** — De même que l'évaporation, la distillation a essentiellement pour objet d'effectuer la séparation des substances volatiles d'avec les substances fixes. On a recours à la première de ces opérations quand on a seulement en vue d'isoler et de recueillir les substances fixes, les portions volatilisées étant nécessairement perdues; la distillation au contraire est mise en usage toutes les fois que la substance volatilisée doit être condensée pour être

utilisée ensuite. La distillation est fondée sur la propriété que possèdent les liquides volatils d'être réduits en vapeurs quand on les chauffe, et sur celle dont jouissent les vapeurs de pouvoir être condensées par le refroidissement.

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

76. Les distillations en petit qu'exigent la plupart des expériences analytiques se font, en général, dans des vases de verre spécialement destinés à cet usage, et qu'on appelle *cornues* (22); on les fait ordinairement communiquer avec un ballon tubulé par l'intermédiaire d'une allonge (fig. 64).

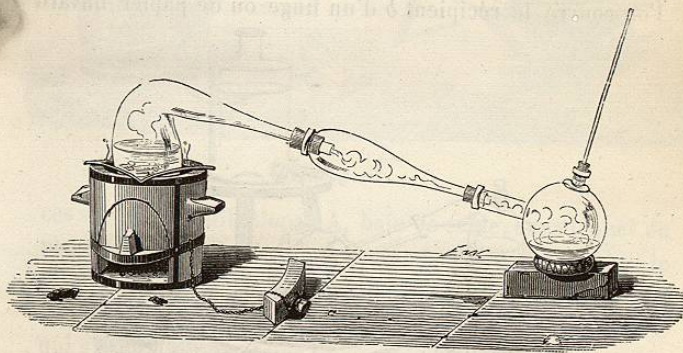


Fig. 64.

Souvent aussi on supprime le réfrigérant, et on se contente d'introduire le col de la cornue dans celui d'un ballon tubulé, destiné, à la fois, à condenser les vapeurs et à recevoir le produit distillé. On fait plonger le matras, s'il est

nécessaire, dans un vase contenant de l'eau froide, ou un mélange d'eau et de glace, comme l'indique la figure 65.

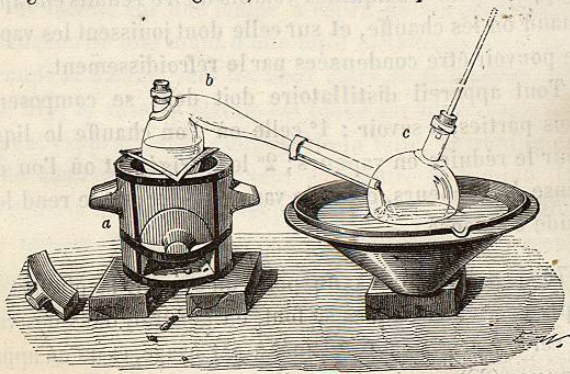


Fig. 65.

On opérera mieux encore la condensation des vapeurs, si l'on couvre le récipient *b* d'un linge ou de papier buvard

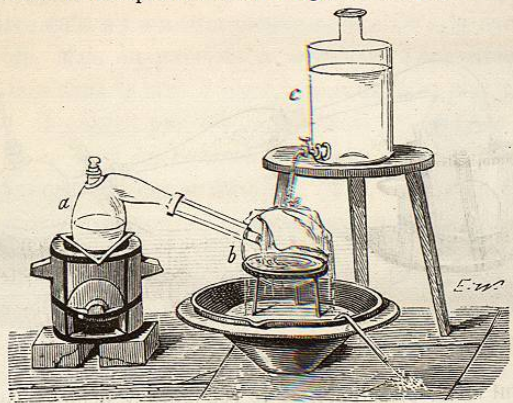


Fig. 66.

mouillé, sur lequel arrive continuellement un filet d'eau froide fourni par un vase *c* (fig. 66).

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

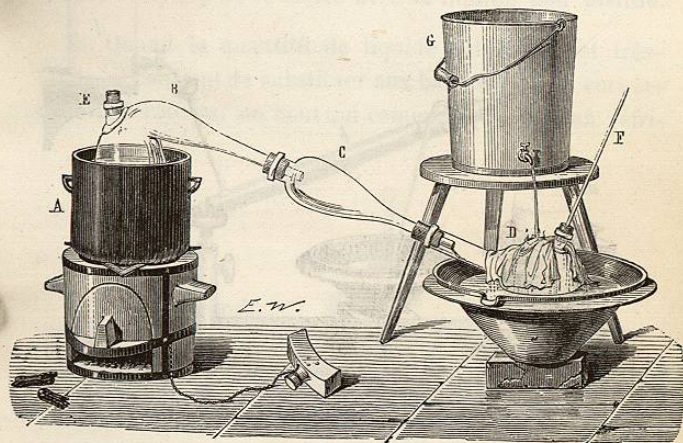


Fig. 67.

ces sortes de distillations : A, bain de sable, dans lequel on place la cornue B; E, tubulure par laquelle on introduit le liquide à distiller; C, allonge; D, récipient muni d'un tube de dégagement F et refroidi par un courant d'eau froide qui s'écoule du réservoir G.

77. Les appareils qui viennent d'être décrits ne conviennent cependant pas pour la distillation de liquides très-volatils; il est indispensable alors d'interposer entre la cornue et le récipient un réfrigérant particulier qui per-



mette d'opérer une condensation plus rapide et plus complète des vapeurs.

Dans ce cas on a recours à la disposition suivante qui est fort avantageuse (fig. 68). Le col du ballon ou de la cornue

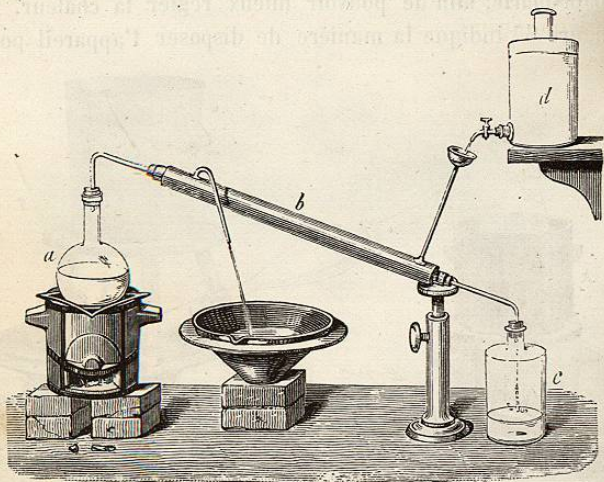


Fig. 68.

*a*, contenant le liquide à distiller, s'adapte à un long tube qui traverse un manchon *b*, lequel sert de réfrigérant; ce manchon, fermé à ses deux extrémités par de bons bouchons, reçoit un courant continu d'eau froide provenant d'un réservoir supérieur *d*; cette eau, après avoir servi à condenser les vapeurs, s'échappe par un tube recourbé soudé à la partie la plus élevée du manchon; l'extrémité du tube condenseur s'engage dans un flacon de verre *c* servant de récipient.

Cet appareil fonctionne avec une certaine lenteur, parce

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

78. Quand la quantité de liquide à distiller est très-faible, il convient de substituer aux ballons ou aux cornues un tube fermé par un bout qui communique avec un réfri-

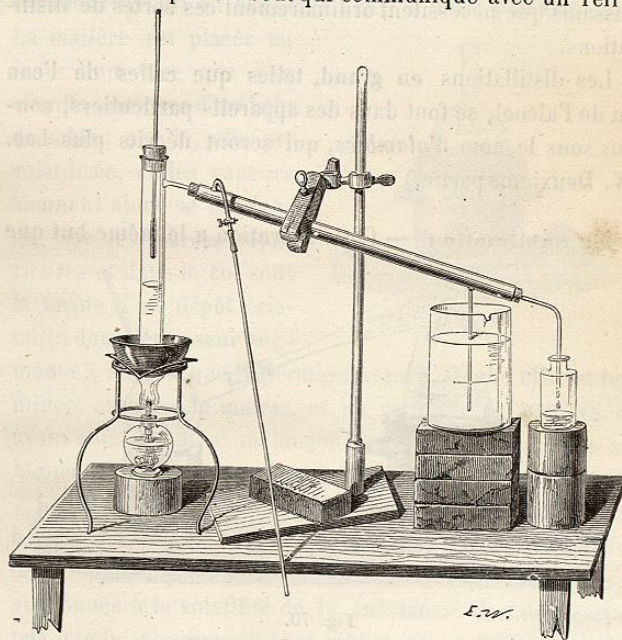


Fig. 69.

gérant par une soudure latérale. La disposition de l'appareil est indiquée dans la figure 69; le tube repose sur un bain