

du vase où se condense la matière de sable suffisamment chaud pour agglomérer ces flocons en leur faisant subir une demi-fusion. Pour prévenir la rupture du vase, on est

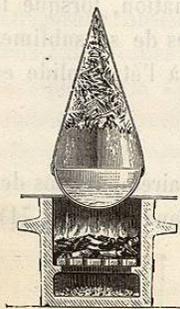


Fig. 72.

souvent dans la nécessité de passer un fil de fer dans le col du matras, afin d'y pratiquer une ouverture qui donne issue aux vapeurs qui ne peuvent se condenser.

81. Beaucoup de sublimations peuvent se faire commodément, en mettant la substance dans une capsule que l'on couvre avec une autre capsule contenant de l'eau, ou bien avec un cône

de papier fort, comme cela se pratique pour la purification de l'acide benzoïque (fig. 72).

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

V

OPÉRATIONS CHIMIQUES.

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

84. **Objet des opérations chimiques en analyse.** —

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

les essais au chalumeau ont décelé dans un corps la présence de l'arsenic ou d'un métal très-réductible, comme l'antimoine, le plomb, l'étain, le bismuth, l'argent, le cuivre, le zinc, etc. (Voy. n° 17, p. 27.)

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

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

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

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

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

90. *Désagréation par l'hydrate de baryte.* — Lorsqu'un silicate contient des alcalis, ou qu'on a intérêt à s'assurer de la présence ou de l'absence de ces bases, on ne peut évidemment pas désagréger la substance avec les carbonates

alcalins ou les alcalis fixes. On a recours, dans ce cas, à l'hydrate de baryte; ce corps fond au rouge faible sans perdre son eau d'hydratation. Lorsqu'on fait fondre un silicate avec quatre fois son poids d'hydrate de baryte, il se forme un silicate de baryte basique, et les oxydes sont mis en liberté. En traitant la masse fondue par l'acide chlorhydrique très-étendu, évaporant à sec la solution, et reprenant le résidu par l'acide chlorhydrique très-étendu, on ne dissout pas la silice, tandis que tous les oxydes passent dans la liqueur à l'état de chlorures.

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

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

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

92. *Désagrégation par l'acide fluorhydrique.* — Cet acide attaquant d'une manière complète tous les silicates, on peut fort bien l'employer pour la recherche des alcalis; bien que ce mode de désagrégation ne soit usité que dans l'analyse quantitative (voyez le second volume de cet ouvrage, p. 439 et suiv.), nous décrirons ici un appareil fort commode, dont on peut faire usage même pour les essais qualitatifs. Il se compose d'une cornue de plomb, pouvant se démonter en deux parties, et dans laquelle on met le mélange de fluorure de calcium en poudre très-fine et d'acide sulfurique concentré destiné à fournir l'acide fluorhydrique; elle communique avec un ballon également de plomb, dont la partie supérieure porte une large ouverture circulaire susceptible de recevoir un couvercle (fig. 73). Après avoir

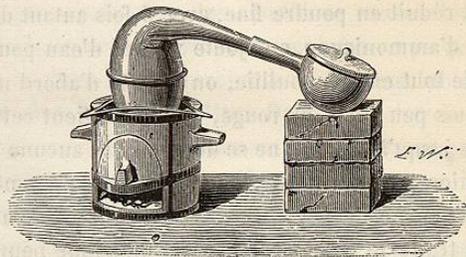


Fig. 73.

appliqué un peu de plâtre sur les jointures pour s'opposer aux fuites, on place dans le ballon la capsule de platine contenant la substance à désagrèger, délayée dans un peu d'eau, et on chauffe modérément la cornue; une lame de plomb qui s'élève verticalement dans le ballon (fig. 74), met la capsule à l'abri des matières qui pourraient être projetées. Pour rendre l'attaque complète, on a soin de re-

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

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

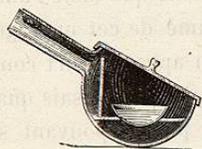


Fig. 74.

Le fluorhydrate d'ammoniaque attaque très-énergiquement les silicates et fournit un excellent moyen de les désagréger. Tous les silicates, même ceux qui ne sont décomposés que difficilement et d'une manière imparfaite, tant par l'acide

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

La volatilisation du fluorhydrate d'ammoniaque et du fluorure de silicium se fait très-bien au rouge faible. Il faut même éviter de chauffer trop fortement, car lorsque le silicate contient de l'alumine, il se forme par une forte calcination du fluorure d'aluminium que l'acide sulfurique concentré ne décompose ensuite que difficilement.

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

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

En général cependant, les précipitations ont lieu par suite

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

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

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

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

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



Fig. 75.



Fig. 76.

fond aplati, que l'on peut aisément se procurer dans les verreries (fig. 76).

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

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

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

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

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

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

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

Les opérations analytiques s'exécutant presque toujours sur de petites quantités de matière, on obtient ordinairement une chaleur suffisante en chauffant les creusets à la flamme des lampes à alcool. Quand la calcination exige une haute température, on se sert d'une lampe à double courant d'air, et l'on dirige au besoin dans la flamme le vent

produit par le soufflet de la table d'émailleur. Pour les calcinations en grand on se sert, dans les laboratoires, de creusets de terre réfractaire qu'on chauffe dans des fourneaux avec du charbon.

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

99. **Oxydation.** — Dans les recherches analytiques il est souvent nécessaire d'oxyder les corps que l'on traite; suivant les circonstances, cette oxydation a lieu par voie sèche, ou par voie humide.

100. *Oxydation par voie sèche.* — On peut oxyder beaucoup de substances en les calcinant dans des vases ouverts

disposés de façon que l'air puisse y affluer librement. Cette opération, appliquée à des matières infusibles, constitue le *grillage* proprement dit; elle prend le nom de *scorification* ou de *coupellation* quand il y a fusion, et celui d'*incinération* si elle est destinée à brûler des substances combustibles pour en recueillir les cendres.

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

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

Pour griller une substance quelconque, on la réduit en poudre fine, et on la chauffe soit sur un fourneau ordinaire, soit dans le moufle d'un fourneau de coupelle. Dans bien des cas le grillage se fait aussi très-bien dans un creuset chauffé sur une lampe à double courant d'air; seulement, il faut placer le creuset dans une position inclinée,



Fig. 77.

et même le coucher presque sur le triangle, comme l'indique la figure 78. Une lame de platine, dont une extrémité pé-

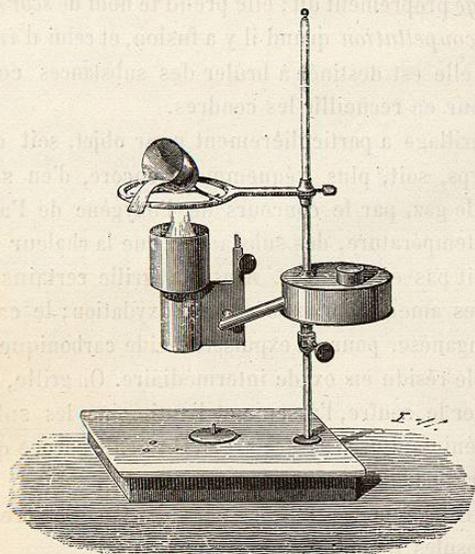


Fig. 78.

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

Une des conditions essentielles pour la réussite de cette opération, c'est de chauffer très-modérément au commencement et de n'élever la chaleur que lorsque tout dégagement de vapeur à une plus basse température cesse d'avoir lieu. Il faut aussi avoir soin de constamment remuer la matière avec un gros fil de platine, afin de mettre toutes ses particules en contact avec l'air atmosphérique. Quand,

malgré ces précautions, on n'a pas pu empêcher la matière de se pelotonner ou de s'agglomérer, il faut la retirer, la porphyriser dans un mortier d'agate, puis la soumettre de nouveau au grillage.

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

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



Fig. 79.