

CHAPITRE IX.

PREMIÈRE PARTIE.

DE L'APPLICATION DES RÉACTIFS A L'ANALYSE.

L'examen de l'action intime et réciproque des corps les uns sur les autres constitue l'étude de la Chimie; un certain nombre d'agens choisis donnant lieu à des phénomènes caractéristiques, on les a choisis pour les appliquer à l'indication des divers corps, et on leur a donné le nom de *Réactifs*. Nous donnerons ici quelques exemples de l'application des réactifs pour signaler la présence de divers corps et les séparer les uns des autres, c'est-à-dire pour opérer l'analyse.

Le chimiste, avant de se livrer aux opérations qui doivent le conduire à la connaissance des matières constituantes ou des élémens primitifs des corps, recherche dans les caractères extérieurs les premiers indices qui peuvent servir à les faire distinguer. Il observe d'abord les propriétés physiques, qui sont en assez grand nombre, le poids spécifique, la dureté, la couleur, l'élasticité, la friabilité, la ténacité, la forme cristalline, la fragilité, la transparence, la propriété de développer ou de conduire l'électricité, la chaleur, etc.

Nous supposerons ces premières notions acquises; elles ne doivent pas entrer d'une manière détaillée dans cet ouvrage; quoique nous ayons donné dans le premier volume quelques notions préliminaires sur le poids spécifique, la cristallisation, l'action de la chaleur, etc.

Les caractères chimiques sont ceux qui doivent nous occuper plus particulièrement; ils sont très nombreux et se développent à l'aide de certains agens dont nous avons cité les usages et les effets les plus remarquables: nous rapporterons ici quelques exemples de leur emploi dans les analyses.

DE L'ANALYSE.

L'analyse est la mise en pratique d'un ensemble de procédés qui ont pour but de séparer un ou plusieurs corps, ou leurs élémens, des combinaisons qu'ils forment avec d'autres corps: nous en citerons d'abord un exemple dans une analyse très simple, afin de faire plus facilement comprendre ce genre d'opération.

ANALYSE D'UN ALLIAGE D'OR ET DE CUIVRE (1).

On réduit cet alliage en limaille, et on le traite par un corps qui agisse sur l'un des deux mé-

(1) Pour que le cuivre contenu dans cet alliage soit dissoluble dans l'acide nitrique, il faut qu'il contienne au moins 3 parties de cuivre pour 1 d'or.

taux sans attaquer l'autre. L'acide nitrique pur, comme nous l'avons dit, est dans ce cas. On met en contact l'acide nitrique avec l'alliage divisé : le cuivre se dissout, tandis que l'or n'éprouve aucune altération ; quand la réaction a cessé, on décante la partie liquide qui contient le cuivre ; on lave l'or, qui ne s'est pas dissous, pour lui enlever les dernières portions de la solution de cuivre dont il pourrait être imprégné ; on le fait sécher. On sépare ensuite le cuivre, qui se trouve en solution, par un réactif susceptible de ramener ce corps à l'état métallique. (Nous avons indiqué le fer pour cet usage.) On prend donc une lame de fer bien décapée, on la met en contact avec la solution de cuivre ; le précipité qui a lieu sous forme de poudre, lavé d'abord avec un peu d'acide hydro-chlorique très faible, puis, avec l'eau distillée bouillante, séché dans un creuset muni de son couvercle, est le cuivre métallique divisé.

On pèse les deux métaux, l'un qui formait le résidu non-dissous (l'or), l'autre qui, après sa dissolution dans l'acide, a été précipité par le fer (le cuivre), et réunissant les poids de ces métaux, on voit si leur somme est égale au poids total de l'alliage essayé.

Il y a un grand nombre de précautions à prendre dans l'application des réactifs aux analyses un peu compliquées ; nous décrirons les plus essentielles, et celles qui sont le plus généralement applicables,

pour compléter ce que nous avons déjà dit à chacun des réactifs en particulier.

1°. Il faut examiner avec soin les réactifs que l'on emploie, pour s'assurer de leur pureté.

2°. On doit laver exactement avec de l'eau distillée les vases dans lesquels on se propose d'opérer.

3°. Il faut s'assurer que les vases que l'on emploie ne peuvent être attaqués, pendant l'opération, par les corps sur lesquels on agit, ou par les matières dégagées de leurs combinaisons. Il est souvent utile de dessécher ces vases avec du papier à filtre, afin d'éviter que la petite quantité d'eau adhérente aux parois ne se mêle aux substances que l'on traite.

4°. On doit examiner si les précipités obtenus, isolés, sont bien purs, et les laver soigneusement avec de l'eau distillée ; enfin ne les peser que lorsqu'ils sont parfaitement secs.

5°. Il faut apporter, dans tout le cours de l'analyse, un grand soin pour qu'il ne se perde que le moins possible du corps sur lequel on opère.

6°. Il faut employer dans toutes les opérations de l'eau distillée très pure.

7°. On ne doit pas filtrer les solutions acides sans avoir eu la précaution de laver les filtres avec de l'acide hydro-chlorique étendu, et avoir enlevé ensuite tout l'acide avec de l'eau distillée. Cette opération a pour but de séparer le fer et la chaux qui se trouvent dans le papier : ces deux substances pour-

raient être dissoutes par l'excès d'acide de la solution que l'on filtre, et donner lieu à quelques erreurs.

8°. Il faut peser avec toute l'exactitude possible les corps analysés et leurs différens produits.

Pour vérifier si les balances sont exactes, on met à la fois des poids égaux dans les deux plateaux, ou bien, après avoir mis parfaitement en équilibre les poids et la chose pesée, on les change de plateau. Si, dans ces circonstances, que l'on multiplie en employant des poids différens, l'équilibre est parfaitement maintenu, les balances sont exactes; mais si l'un des plateaux, sous des poids égaux, penche quelquefois plus que l'autre, les balances sont fausses: il faut, dans ce cas, lorsqu'on ne peut s'en procurer d'autres, employer la méthode des doubles pesées. Elle consiste à faire équilibre aux corps dont on veut connaître le poids par de la cendrée ou par de petites balles en plomb; on enlève le corps, et on lui substitue des poids de manière à rétablir l'équilibre. On voit que, de cette manière, il suffit que la balance soit sensible, pour que la pesée soit juste, quand même les bras du fléau seraient inégaux; en effet, les poids qui remplacent le corps dans les mêmes circonstances doivent nécessairement le représenter avec exactitude.

9°. On doit tenir compte de la température, de la pression atmosphérique et de toutes les autres circonstances influentes, quand on fait l'analyse d'un

corps. Cette observation s'applique plus particulièrement aux opérations faites sur les gaz.

10°. Il faut observer attentivement tous les phénomènes qui se produisent pendant une opération, multiplier le plus possible les réactions qui décèlent le même corps, avant de regarder sa présence comme démontrée; enfin, répéter plusieurs fois une même expérience, pour peu que le résultat offre d'incertitude.

11°. On doit tenir les corps qu'on soumet à l'analyse et les produits qui en résultent, dans des lieux où aucune substance hétérogène ne puisse se précipiter dessus, les mettre à l'abri des vapeurs acides ou alcalines qui pourraient être absorbées et devenir des causes d'erreur.

12°. Il faut, quand on peut disposer d'une partie du corps dont on se propose de faire l'analyse, faire quelques essais préliminaires qui donnent des indices sur la présence des principes contenus dans la substance qu'on examine.

13°. On doit avoir soin, quand on a fait dessécher un corps, de le peser tout de suite pour éviter qu'il n'absorbe une partie de l'eau répandue dans l'atmosphère.

Nous étudierons successivement, et dans quelques exemples, les procédés analytiques employés pour l'examen des gaz, l'analyse des sels, celle des eaux minérales, des mélangés d'acides, et des matières animales et végétales.

DE L'ANALYSE DES GAZ.

Les gaz sont assez nombreux ; mais la plupart, doués de caractères bien prononcés, sont faciles à reconnaître.

Les gaz sont solubles ou insolubles dans l'eau, colorés ou incolores, susceptibles de servir à la combustion ou incapables de l'alimenter, doués d'une odeur particulière ou inodores, plus ou moins pesans, etc. Ces propriétés caractéristiques donnent des indices sur les gaz que l'on examine, présentent des données qui déterminent ordinairement sur le choix des agens les plus convenables pour l'essai qu'on se propose de faire.

ANALYSE D'UN MÉLANGE DE GAZ AZOTE ET DE GAZ
OXIGÈNE.

L'oxigène et l'azote mêlés ensemble, et contenant accidentellement du gaz acide carbonique et de la vapeur d'eau forment le composé aériforme connu sous le nom d'*air atmosphérique*. Lorsqu'on veut s'assurer de ses principes constituans, on agit de la manière suivante. On se procure l'air que l'on veut analyser, en renversant dans le lieu où l'on veut connaître sa composition, un flacon plein de mercure ; quand tout le métal en est sorti, on est assuré que l'air a pris sa place, et l'on bouche le vase. Si l'on voulait avoir l'air du fond d'un puits, d'une carrière ou de

tout autre lieu profond et inaccessible, on y descendrait, à l'aide d'une corde, un flacon que l'on tiendrait renversé, en faisant plonger son goulot dans un vase également rempli de mercure, et soutenu par une corde séparée : en tirant à soi la première corde à laquelle le flacon est attaché, il se vide entièrement du liquide qu'il contenait, et se remplit de l'air qui l'environne ; on l'enlève alors en le faisant plonger de nouveau dans le vase inférieur, afin que l'air qu'il contient ne puisse se mélanger avec l'air des parties supérieures.

L'oxigène contenu dans l'air atmosphérique pourrait être indiqué et mesuré par tous les corps combustibles qui ont la propriété de se combiner avec lui. En effet, plusieurs savans ont successivement employé divers moyens eudiométriques qui avaient pour base l'action de l'oxigène sur les corps combustibles : de ce nombre sont le *phosphore*, le *gaz nitreux*, les *sulfures*, etc., etc., etc. Il serait trop long d'indiquer ici tous ces moyens ; nous indiquerons seulement le procédé d'analyse à l'aide de l'hydrogène, procédé employé d'abord par Volta. Le mode d'opérer est simple, très facile à suivre ; on évite, en s'en servant, toutes les causes d'erreurs auxquelles les différens corps combustibles peuvent donner lieu. On introduit dans l'eudiomètre 50 parties d'air à examiner, et 50 parties d'hydrogène ; on fait détoner le mélange, à l'aide de l'étincelle électrique ; on remarque une absorption de 31,5, absorption qui

provient de la combinaison de 10,5 d'oxygène avec une partie de l'hydrogène employé. De ce résultat, on peut tirer la conséquence que 100 parties d'air contiennent 21 du même gaz en volume (1).

On peut encore démontrer que le résidu équivaut aux 79 centièmes de l'air employé : en effet, si dans l'eudiomètre, on ajoute à ce résidu 14,5 d'oxygène nécessaire à la transformation en eau des 29 parties d'hydrogène non combinées dans la première expérience, en excitant l'étincelle électrique, il se forme de l'eau qui se condense et se précipite; le résidu (azote) équivaut à 39,5, et n'est plus alors condensable; il éteint les corps en combustion. On distingue l'azote de l'acide carbonique en ce qu'il n'est pas absorbé comme ce dernier gaz par la baryte, la chaux, etc., et à ce qu'il ne peut donner lieu à la formation des carbonates, dont les propriétés bien connues ont été décrites plus haut.

L'air contient donc en volume :

Oxygène.....	21	} 100.
Azote.....	79	

L'acide carbonique, quoiqu'il ne soit pas ordinairement mêlé à l'air atmosphérique dans une proportion plus grande que celle d'un demi-centième environ, peut cependant être apprécié par le moyen

(1) Lorsqu'on opère sur un mélange quelconque, on doit ajouter un excès d'hydrogène, exciter l'étincelle, observer le volume après la détonation, et diviser ce volume par 3.

décrit à l'article SOLUTION D'OXIDE DE BARIUM. (V. le premier volume, p. 174.)

La vapeur d'eau se démontre souvent dans l'air par le simple refroidissement : on la condense dans des vases entourés de glace. Elle est aussi indiquée par un instrument nommé hygromètre, que l'on doit à de Saussure. Cet instrument montre les limites entre lesquelles l'eau est contenue dans l'air, sans qu'elle soit visible, c'est-à-dire le minimum et le maximum d'humidité, et beaucoup de degrés intermédiaires; nous donnons ici une table des relations établies entre les degrés marqués sur cet instrument, et les quantités d'eau sous un volume donné d'air atmosphérique. Ce procédé n'est pas d'une exactitude rigoureuse; ce qui est dû à ce que la température, en s'élevant, contre-balance la proportion d'eau contenue.

Vapeur d'eau indiquée dans un mètre cube de gaz, par divers degrés de l'hygromètre.

Degrés marqués sur l'instrument.	Poids en grammes.
0°.....	0,000
10°.....	0,708
20°.....	1,689
30°.....	2,780
40°.....	3,968
50°.....	5,102
60°.....	7,212
70°.....	9,865
80°.....	12,469
90°.....	15,073
100°.....	17,156.

On pourrait encore, en connaissant la température et la densité du gaz (tous les gaz, saturés à température égale, contenant les mêmes quantités de vapeur d'eau, sous le même volume), et par le rapport, connu aussi, de la vapeur, déduire immédiatement les quantités d'eau contenues; mais ce moyen, qui d'ailleurs présente beaucoup d'exactitude, n'est pas d'un emploi facile pour tout le monde.

Un des procédés les plus simples dont on puisse se servir, consiste à peser exactement une substance très hygrométrique : du muriate de chaux, desséché, en poudre, par exemple, à le placer dans une capsule et à l'introduire sous une cloche placée sur le mercure, et qui contient une quantité donnée de gaz à examiner. L'eau ne tarde pas à être entièrement absorbée, et le poids acquis par le corps hygrométrique, ou la diminution du poids de l'air, donne celui de l'eau qui était contenue dans la cloche, dont la capacité, d'ailleurs, est mesurée et graduée d'avance.

ANALYSE D'UN MÉLANGE DE GAZ ACIDE CARBONIQUE
ET DE GAZ OXIDE DE CARBONE.

Ce mélange, qui se produit dans certaines circonstances de la combustion du charbon, suivant la température à laquelle se fait cette combustion et la quantité d'air introduit pour la déterminer, s'examine de la manière suivante. On prend 100

parties du mélange contenant ces deux gaz, on les introduit dans un tube gradué, en déplaçant le mercure que le tube contient; on fait passer dans l'éprouvette une petite quantité de solution de baryte, on agite légèrement : l'acide carbonique est absorbé par la baryte, tandis que l'oxide de carbone reste à l'état gazeux. On note la quantité du gaz absorbé et celle du gaz restant, qui seule donnerait la solution du problème; mais, pour plus d'exactitude, on recueille le sous-carbonate précipité, et après qu'il a été lavé et séché, on le pèse. Les proportions de ses parties constituantes indiquent la quantité d'acide carbonique que ce sel représente. On fait la contre-épreuve, pour reconnaître directement la quantité d'oxide de carbone. On établit ainsi de plusieurs manières chacune des quantités qui, réunies, doivent former la totalité du gaz employé.

ANALYSE DU GAZ HYDROGÈNE SULFURÉ, POUR RECONNAÎTRE LA QUANTITÉ DE SOUFRE EN SOLUTION DANS CE GAZ.

On fait passer dans une cloche 100 parties de gaz hydrogène sulfuré; on introduit ensuite dans la même cloche une solution d'acétate de plomb : ce réactif s'empare du soufre contenu dans le gaz analysé, et donne lieu à du sulfure de plomb, qu'on recueille, qu'on lave et qu'on pèse. Le poids du sulfure donne celui du soufre. On ne peut reconnaître la quantité de soufre contenue dans ce

gaz par les différences de volume, le soufre étant susceptible de se combiner avec l'hydrogène sans augmenter le volume de ce gaz.

ANALYSE D'UN MÉLANGE DE GAZ HYDRO-CHLORIQUE ET D'HYDROGÈNE.

Pour séparer ces deux gaz et connaître leurs quantités respectives, il suffit d'en prendre une quantité donnée (100 parties, par exemple), de la mettre en contact sous une cloche graduée, avec de petits fragmens de borax, qui absorbent l'acide hydro-chlorique, tandis que l'hydrogène reste à l'état gazeux. On peut encore, par la solution de nitrate d'argent, absorber complètement le gaz acide hydro-chlorique: le gaz restant, lavé, est l'hydrogène. L'eau pure peut encore être employée à cette analyse, le gaz hydrogène n'étant pas sensiblement soluble dans ce liquide. Par ces différens moyens, on constate les quantités de gaz absorbées, et celles restantes, et l'on s'assure ainsi que les quantités additionnées équivalent à la quantité totale du gaz soumis à l'expérience. On peut aussi, par le poids du précipité (chlorure d'argent), pesé bien exactement, déterminer celui de l'acide hydro-chlorique équivalent à la quantité totale du gaz soumis à l'expérience.

ANALYSE D'UN MÉLANGE DE GAZ ACIDE SULFUREUX ET DE GAZ ACIDE CARBONIQUE.

On opère facilement la séparation de ces deux

acides, en plaçant, dans leur mélange, quelques fragmens de borax qui absorbent l'acide sulfureux, sans avoir aucune action sur l'acide carbonique: on additionne, comme précédemment, les quantités de gaz absorbées et celles restantes; la somme doit être égale à la quantité primitive employée. On peut aussi, en s'emparant du gaz acide carbonique par l'eau de baryte, faire une contre-épreuve pour être assuré de l'exactitude des résultats.

L'acide sulfureux peut encore être absorbé presque complètement par l'oxide de manganèse en poudre très fine et qui a été légèrement humecté.

ANALYSE D'UN MÉLANGE D'AZOTE ET DEUTOXIDE D'AZOTE.

Le mélange de ces deux gaz étant introduit sous une cloche graduée, on y ajoute du chlore en excès; celui-ci convertit le deutoxide en acide, et laisse l'azote isolé. On sépare, par la potasse, l'excès du chlore, et l'acide formé; on observe le volume de l'azote resté libre, qui, ajouté au volume absorbé, doit éгалer en somme le volume primitif du mélange soumis à l'analyse (Davy). Nous bornons là ces détails sur les analyses des gaz, dont nous nous étions proposé de donner seulement quelques exemples. Nous renverrons nos lecteurs au *Traité de Chimie élémentaire*, de M. Thénard, t. V, dernière édition, p. 8 et suivantes.