

On reconnaît qu'un vin a été adouci par du carbonate de chaux, en agissant de la manière suivante. On prend 2 litres de ce vin, on le fait évaporer jusqu'à consistance sirupeuse; on mêle ensuite le résidu de l'évaporation avec 4 onces d'eau distillée, on mêle exactement et l'on filtre; on s'assure ensuite, à l'aide de l'oxalate d'ammoniaque et de l'acide sulfurique, si la liqueur contient de l'acétate de chaux.

Il est fort difficile de reconnaître si un vin a été falsifié par de l'eau-de-vie, surtout si le falsificateur a ajouté ce liquide en petite quantité, et si l'addition est faite depuis long-temps. Si l'addition était récente, et que la quantité ajoutée soit considérable; dans ces derniers cas, on reconnaît le mélange à l'odeur alcoolique, et par la distillation on voit si la quantité d'alcool qu'on obtient peut être comparée à la quantité d'alcool fournie par le vin d'un même cru.

CINQUIÈME PARTIE.

ANALYSE DES SELS ET DES MÉLANGES DE DIFFÉRENS SELS.

Lorsqu'on se propose d'analyser une substance saline, formée d'un ou de plusieurs sels, on doit s'assurer d'abord de la nature du sel ou des sels qu'elle contient. Nous croyons devoir renvoyer à la table, pour les indices que l'on peut tirer des formes régulières, de l'action de la chaleur, des corps simples et des divers réactifs que nous avons indiqués, et cela, pour éviter des répétitions inutiles; nous ajouterons cependant ici quelques notions sur des sels dont nous n'avons pas eu occasion de parler jusqu'ici, et sur une classe particulière. Ce sont d'abord les *hypo-sulfates*, *hypo-sulfites* (*sulfites sulfurés*), *hypo-nitrites*, *fluo-borates*, *chloro-carbonates*, *iodates*, *hydriodates*, *hydro-séléniates* ou *hydro-séléniures*, *hypo-sulfates*, *chlorates oxigénés*, *sélérites* et *hypo-phosphites*.

Ces sels, essayés par l'acide sulfurique, donnent naissance à des phénomènes qui les font distinguer: les *hypo-nitrites* dégageront un gaz rouge, les *hypo-sulfites* dégageront du gaz acide sulfureux, facile à reconnaître à son odeur de *soufre brûlé*, et laisseront déposer du *soufre*. Le gaz dégagé des *hydro-séléniures* (acide hydro-séléinique) développera une odeur désagréable, analogue à celle de l'hydrogène sulfuré, gaz qui irrite fortement les yeux et la



membrane pituitaire; mis en contact avec un papier humide et de l'oxigène, il colore ce papier en rouge; il est soluble dans l'eau; sa solution évaporée à l'air rougit à la surface, produit des précipités couleur de chair dans les solutions de zinc, de manganèse et de cérium. Les chloroxi-carbonates laissent dégager dans l'air des vapeurs blanches qui sont très piquantes.

Le gaz hydriodique dégagé des hydriodates se montre aussi sous la forme de vapeurs blanches; mais lorsqu'on traite ces sels par l'acide sulfurique, ils sont décomposés; ils donnent du gaz sulfureux et de l'iode en vapeur.

Les vapeurs de gaz acide hydro-chlorique, recueillies, sont très solubles dans l'eau, précipitent le nitrate d'argent, en donnant naissance à du *chlorure d'argent*.

Un hypo-sulfate traité par l'acide sulfurique étendu d'eau ne donnera pas d'acide sulfureux si l'on opère à froid; mais en chauffant le mélange, la réaction aura lieu; on sentira à l'instant l'odeur du gaz sulfureux. Si ce sel est simplement réduit en poudre, et qu'on le chauffe, il laisse dégager du gaz sulfureux, et passe à l'état de sulfate neutre.

Les iodates sont très peu solubles dans l'eau: ils sont décomposables par l'acide sulfureux et par l'hydrogène sulfuré, qui en séparent l'iode; on peut rendre ce corps sensible en recueillant le dépôt, le chauffant dans un ballon.

Les chlorates oxigénés, projetés sur les charbons,

activent la combustion; mais ils ne fournissent pas, comme les chlorates, un gaz jaune-verdâtre lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique. Chauffés avec cet acide étendu du tiers de son poids d'eau, à la température de 140° , ils laissent dégager leur acide.

Lorsqu'un séléniate est traité par l'acide sulfurique étendu, à l'aide de la chaleur, le liquide filtré contient un séléniate acide; si l'on y verse du sulfite d'ammoniaque, le séléniate s'en séparera peu à peu en flocons rouges ou bruns.

Les hypo-phosphites sont amenés par la chaleur à l'état d'hypo-phosphites de potasse ou de soude; le sel obtenu est très déliquescent, très soluble dans l'alcool; traité à chaud par l'acide sulfurique, il laisse dégager de l'hydrogène phosphoré; traité par l'acide nitrique, il passe à l'état de phosphate.

Nous allons indiquer la marche à suivre pour procéder méthodiquement à l'analyse des sels dont on ignore l'espèce particulière, mais dont on a déterminé le genre à l'aide de la chaleur ou des acides sulfurique, nitrique ou hydro-chlorique, comme nous venons de le voir ici, pour quelques sels, et dans le cours du traité pour tous les autres.

Si le sel est soluble dans l'eau, et que sa solution ne soit pas troublée par la potasse, la soude ou l'ammoniaque, leurs sous-carbonates ou par les hydro-sulfates, il a pour base l'un de ces trois alcalis; si la chaux en poudre, humectée, n'en dégage pas d'ammoniaque, c'est un sel de potasse ou de soude.

L'*hydro-chlorate de platine* démontrera la potasse, s'il précipite la solution rapprochée, et réciproquement, le sel à base de soude ne sera pas précipité.

Si le sel est insoluble, ou que sa solution concentrée soit précipitée par la potasse, ou la soude, ou l'ammoniaque, ou les hydro-sulfates ou sous-carbonates de ces bases, il a pour base un oxide autre que l'un de ces trois alcalis.

On s'assurera si c'est un sel de lithium en calcinant un peu au chalumeau, avec de la soude, plaçant le mélange sur une lame de platine : celle-ci, s'il y a de l'oxide de lithium, est attaquée.

Dans le cas où le lithium ne serait pas indiqué, si le sel est soluble dans l'eau, on l'y dissoudra et l'on ajoutera dans la solution un excès de solution d'alcali ou d'un sous-carbonate alcalin. On emploiera du carbonate, si l'alcali *caustique* ne donne pas de précipité, ou qu'un excès d'alcali le redissolve. Quelquefois il est nécessaire de favoriser l'action par la chaleur (pour les sels d'or, par exemple).

Si le sel est insoluble, on le réduira en poudre impalpable, et on le fera bouillir dans 10 fois son poids d'une solution contenant 0,2 de sous-carbonate de potasse. Il est quelquefois utile de répéter ce traitement sur le résidu, si tout n'est pas décomposé; ce dont on s'assurera en faisant réagir l'acide nitrique : cet agent doit dissoudre tout le résidu avec ou sans effervescence.

Si le carbonate de potasse dissolvait tout le sel (les sels d'urane, par exemple), on prendrait de l'alcali *caustique* (1).

De quelque manière que l'on ait décomposé le sel pour en obtenir un oxide ou un carbonate, on lavera à grande eau ce dépôt, on en déterminera la nature. Après l'avoir calciné au rouge avec un peu de charbon, on verra si la base mise à nu est âcre, caustique, alcaline; en la dissolvant dans un acide, on reconnaîtra, par les réactifs que nous avons indiqués, la présence de la *baryte*, de la *strontiane* ou de la *chaux*. S'il y a réduction, on examinera le métal réduit, dont on pourra ainsi reconnaître les propriétés.

DES SELS VÉGÉTAUX A BASES MINÉRALES, ET DES SELS VÉGÉTAUX A BASES VÉGÉTALES.

Les sels dont l'acide et la base sont de nature végétale sont entièrement décomposés par la chaleur, et donnent les produits des végétaux; si l'acide seul est végétal et la base minérale fixe, on obtient celle-ci dans le résidu de la décomposition ignée. Ainsi, l'acétate de soude, l'oxalate de chaux, le tartrate de potasse, etc., donnent par ce moyen de

(1) Quelques sels insolubles sont très difficilement décomposables par les carbonates de potasse : ces sels sont décomposés par l'acide sulfurique, et leurs bases forment, avec cet acide, des sels insolubles.

la soude, de la chaux, de la potasse, etc. Le moyen le plus généralement employé, pour obtenir et reconnaître l'acide, consiste à décomposer le sel par l'acétate de plomb, à recueillir le précipité formé, à le bien laver, à le délayer dans l'eau et à le décomposer par un courant de gaz acide hydro-sulfurique. Le plomb, dans cette combinaison, devient totalement insoluble; on filtre, et l'on évapore la solution claire jusqu'à consistance sirupeuse; l'acide, ainsi rapproché, peut cristalliser, et on le reconnaît à ses caractères physiques et chimiques.

Si l'on soupçonnait que le sel fût formé d'acide acétique, on le dégage à l'aide de l'acide sulfurique; on le reconnaît à son odeur piquante agréable, à sa vapeur qui rougit le tournesol, etc.

Les sels à bases végétales, dont on veut connaître et examiner la base, doivent être précipités par la magnésie en excès. On traite le précipité formé par l'alcool; celui-ci dissout la base, et par refroidissement ou par évaporation, il la laisse déposer sous forme de cristaux. Les caractères physiques de cette base végétale, l'examen de ses combinaisons avec les acides, son pouvoir saturant, etc., la font reconnaître.

A l'aide des divers réactifs, et des moyens que nous avons indiqués pour reconnaître les sels, et déterminer exactement leurs parties constituantes, il sera facile de faire l'analyse des mélanges de plusieurs sels, contenus dans une matière saline.

En général, on doit d'abord séparer, à l'aide de l'eau, les sels solubles des sels insolubles, et traiter ensuite à part chacune de ces deux parties, après les avoir isolées bien complètement par des lavages; mais ce qui est le plus important dans ces opérations, c'est de tenir compte des actions complexes des divers agens: ainsi, par exemple, si l'on précipite une solution saline par de l'eau de baryte (l'hydrate d'oxide de barium), le précipité obtenu pourra être dû à des acides différens provenant de deux ou plusieurs sels. Si nous supposons, par exemple, que l'on ait reconnu d'avance la présence des sulfates et des carbonates, il faudra, pour déterminer leurs proportions relatives, peser d'abord tout le précipité bien desséché, le traiter ensuite par l'acide nitrique, qui dissoudra le carbonate de baryte et laissera le sulfate intact; on obtiendra directement le poids de celui-ci après qu'il aura été bien lavé et séché; en le déduisant du poids total obtenu, on aura pour différence la quantité du carbonate de baryte.

Il y a une foule de précautions à prendre, et de considérations importantes sur ces actions complexes dans les applications des réactifs; mais, outre qu'il est fort difficile de les prescrire toutes, le cadre de notre ouvrage ne nous permettrait pas d'entrer dans ces détails. Nous avons dû nous borner à des données générales, en citant seulement quelques cas particuliers. Nous croyons devoir recom-

mander encore un mode utile pour déterminer le plus exactement possible les quantités *réelles* des sels ou d'acides dans des mélanges; il consiste à faire un essai comparatif, toutes les fois que cela est possible, sur un acide ou un sel pur ou mélangé dans des proportions connues. On conçoit que les quantités comparatives obtenues ainsi sont facilement converties en quantités absolues: citons un exemple pour bien faire comprendre cette règle générale. Si l'on veut connaître exactement la quantité de sulfate de soude cristallisé, contenue dans un mélange quelconque, en appliquant les moyens usités, on obtiendra un précipité de sulfate de baryte, d'où l'on conclura la quantité d'acide sulfurique équivalente et les quantités correspondantes de soude et d'eau; mais pour cela il faudra choisir parmi les proportions de sulfate de baryte, qui diffèrent suivant plusieurs chimistes (1), et parmi les proportions d'eau du sulfate de soude cristallisé, sur lesquelles l'on n'est pas d'accord. Ce ne sont pas là les seules causes d'erreur: les circonstances dans lesquelles on aura opéré ne se rapporteront pas exactement à celles dans lesquelles les chimistes ont agi dans la détermination des proportions qu'ils ont indiquées; le papier à filtre sera plus

(1) Composition du sulfate de baryte: Chenevix, acide 34, base 76; Thénard, 25, 18 d'acide, 74, 82 de base; Bucholz, base 69, acide 31; Vauquelin, acide 68, base 32; Fourcroy, base 66, acide 34; Klaproth, acide 34, base 66.

ou moins perméable, etc. Ce sont ces causes d'erreur qui font différer les essais des chimistes d'une habileté reconnue; elles disparaissent toutes par la méthode des essais comparatifs que nous indiquons. Ainsi, dans le cas choisi pour exemple, on se procure du sulfate de soude cristallisé pur; on en pèse bien exactement une quantité égale à celle présumée exister dans le sulfate impur; on fait en même temps et de la même manière, dans des circonstances qu'il est facile de rendre semblables en tous points (1), l'essai du mélange salin dont on veut connaître l'équivalent en sulfate de soude cristallisé: les quantités comparées de sulfate de baryte, obtenues dans les deux essais, donnent également la relation cherchée.

PROCÉDÉS D'ESSAI DU NITRATE DU POTASSE DU
COMMERCE (SALPÊTRE).

Le premier consiste à employer une dissolution saturée de nitrate de potasse pour laver le salpêtre brut. Cette opération repose sur ce fait, que l'eau chargée de nitrate dissoudra le sel marin et ne dis-

(1) En effet, ces deux essais seront faits dans le même lieu, le même temps, la même température, les précipités lavés de la même manière, recueillis sur des filtres semblables, calcinés au même feu: on pourra aisément observer que les solutions soient faites à quantités d'eau égales; enfin, que toutes les manipulations soient les mêmes.

soudra pas le nitre. Prenez du sel marin, jetez dessus une dissolution saturée de nitrate de potasse, et il se dissoudra sensiblement.

Ce procédé n'est pas très exact; car le nitrate de potasse qui a dissous le sel marin dissout aussi une petite quantité de salpêtre; ainsi le titre qui en résulte est un peu trop faible.

Il y a encore un autre vice dans l'opération: c'est qu'elle ne fait pas connaître les chlorures qui sont mêlés au nitre. Pour y parvenir, on ajoute du chlorure de potassium au nitre; le chlorure précipite le salpêtre: mais ce procédé donne une erreur par excès.

Il existe des tables qui marquent les corrections qu'il y a à faire, soit par excès, soit par défaut.

On prend un mélange contenant 70 parties de nitrate de potasse et 30 parties de sel marin; supposons qu'il pèse 400 grammes: on le lave deux fois avec un demi-litre d'une dissolution de nitrate de potasse saturée. Le déchet devrait être de 30; mais on le trouve de 35,5, c'est-à-dire qu'il y a à peu près 6 parties de nitrate qui ont été dissoutes en même temps que le sel marin.

On prend ensuite un mélange semblable, et l'on verse dessus du chlorure de potassium, qui précipite le nitre: ici le déchet sera de 27,8 au lieu de 30. Ainsi les deux déchets sont en sens inverse.

On voit que, par ce procédé, il est difficile d'obtenir un résultat bien précis.

Les salpêtres contiennent ordinairement 10 à 12 parties, sur 100, de matières étrangères et d'eau.

Si l'on voulait avoir le titre du salpêtre d'une manière plus exacte, voici comment il faudrait s'y prendre. On transformerait le nitrate en carbonate de potasse, en le calcinant avec du charbon; alors on peut connaître, au moyen de l'acide sulfurique, la quantité de potasse qui existe dans le carbonate, et par conséquent la quantité de nitrate qui existe dans le salpêtre.

Cette opération demande quelques précautions que nous allons indiquer. En mettant le charbon dans un creuset avec le nitre, il y aurait explosion; au lieu de cela, on prend 10 grammes de nitre, 5 de charbon et 40 de sel marin pur; on met le tout dans une cuiller ou capsule en fer, que l'on recouvre d'un dôme pour empêcher l'effusion de la matière, et l'on chauffe.

Ce procédé est plus long que l'autre: on peut, avec le premier, faire vingt ou trente essais par heure; avec celui-ci, on n'en peut faire que deux.

ANALYSE DE LA POUDRE A TIRER.

On commence par dessécher une certaine quantité de poudre pour connaître le degré d'humidité qu'elle contient, et pouvoir déterminer avec plus de certitude la proportion du charbon, qu'on n'obtient dans ce procédé que par soustraction. On éva-

lue le nitre en lessivant la poudre, faisant évaporer l'eau de lavage, et faisant fondre le résidu salin, pour en prendre le poids.

Pour obtenir le soufre, on mêle 5 grammes de poudre avec un poids égal de sous-carbonate de potasse pur, ou au moins ne contenant pas d'acide sulfurique; on pulvérise exactement le mélange dans un mortier, et l'on ajoute ensuite 5 grammes de nitre et 20 de chlorure de sodium purs. Le mélange étant rendu bien intime, on l'expose dans une capsule de platine sur des charbons ardents: la combustion du soufre se fait tranquillement, et bientôt la masse devient blanche. L'opération est alors terminée: on retire la capsule du feu, et quand elle est refroidie, on dissout cette masse dans l'eau, on sature la solution avec de l'acide nitrique ou de l'acide hydrochlorique, et l'on précipite l'acide sulfurique qu'elle contient par le chlorure de barium. Le poids du sulfate de baryte obtenu donne le poids du soufre, auquel on ajoute le poids du nitre obtenu; on complète le nombre par un chiffre qui représente le poids du charbon.

ANALYSES DES PIERRES.

MÉLANGES DE SELS ET D'OXIDES INSOLUBLES, ET
COMBINAISON DES OXIDES ENTRE EUX.

On peut diviser les pierres ou *substances terreuses* en deux classes: l'une, dans laquelle nous

plaçons toutes les substances attaquables par les acides; l'autre, qui comprend toutes les pierres dont il est nécessaire de détruire préalablement l'agrégation à l'aide du feu et des alcalis.

Dans les deux cas, il faut réduire en poudre d'une très grande ténuité celle de ces substances qu'on se propose d'examiner.

ANALYSE D'UNE PIERRE ATTAQUABLE PAR LES ACIDES
(CARBONATE DE CHAUX, SILICE ET OXIDE DE FER) (1).

Après avoir pesé une certaine quantité de cette pierre réduite en poudre impalpable, on l'introduit dans une fiole à médecine, à laquelle on a adapté deux tubes, l'un courbé en S, l'autre doublement courbé à angles droits. Par le tube en S, on ajoute de l'acide hydro-chlorique en excès, et l'on recueille dans de l'eau de baryte le gaz acide carbonique qui se dégage; on porte ensuite à l'ébullition, et quand l'acide en excès n'agit plus sur la pierre, on délute l'appareil. On détermine en pesant le carbonate de baryte obtenu sec, quelle est la quantité d'acide carbonique contenue dans la pierre examinée. On étend ensuite d'eau la liqueur acide; on la verse sur un filtre lavé à l'acide hydro-chlorique; on lave la silice qui reste sur le filtre; on la fait sécher et on la pèse; on verse dans la liqueur filtrée

(1) Les marbres, la pierre lithographique, la craie, les pierres de constructions, etc., etc.

de l'ammoniaque, qui précipite l'oxide de fer : celui-ci doit être recueilli sur un filtre, lavé, séché et pesé. On obtient ensuite la chaux en la précipitant par l'oxalate d'ammoniaque, que l'on ajoute dans la liqueur, jusqu'à ce qu'il y en ait en excès. On recueille sur un filtre le précipité d'oxalate de chaux formé; on le lave bien. On le décompose dans un creuset de manière à le réduire seulement en carbonate; on pèse le résidu. La somme des quantités de ces substances obtenues séparément doit être égale au poids primitif de la pierre analysée (1).

Il faut, avant de soumettre les pierres à l'analyse par les réactifs, si elles ne sont pas altérables par la chaleur, les exposer, réduites en poudre, à une chaleur d'étuve un peu forte, ou à feu nu dans un creuset de platine, afin de connaître par leur poids, comparé avant et après cet essai, si elles contiennent de l'eau, et la quantité de ce liquide qu'elles renferment.

ANALYSE D'UNE PIERRE DURE, COMPOSÉE D'EAU, DE SILICE, D'ALUMINE, D'OXIDE DE FER ET DE CARBONATE DE CHAUX.

On réduit cette pierre en poudre, on en met une

(1) On doit s'assurer, par d'autres réactifs, que les substances ainsi isolées sont à l'état de pureté : on sait, en effet, que les agens chimiques, employés pour obtenir leur séparation, auraient pu précipiter d'autres substances mélangées avec elles.

quantité donnée (10 grammes) dans un creuset de platine qu'on soumet à l'action de la chaleur pendant dix minutes; après ce temps, on retire du feu et l'on observe quelle est la différence de poids qui est due à la perte de l'eau (1).

La quantité d'eau une fois connue, on prend une quantité quelconque de la pierre non calcinée, on la traite par quatre fois son poids de potasse à l'alcool, en se servant d'un creuset d'argent, muni de son couvercle; à l'aide d'une spatule de même métal, on remue le mélange et l'on en forme une pâte en y ajoutant une très petite quantité d'eau : on expose ensuite à une douce chaleur; puis, peu à peu, on augmente le feu, continuant jusqu'à ce que le mélange soit réduit en une masse pâteuse; on remue de temps en temps avec la spatule, et l'on tient en fusion pendant vingt minutes; on laisse tomber le feu pour que le creuset refroidisse. Quand

(1) Quelquefois les pierres contiennent des matières végétales ou animales, susceptibles de se décomposer par l'action de la chaleur : en les chauffant fortement, recueillant les produits gazeux, on observe des vapeurs acides, provenant de la décomposition des matières végétales, de l'eau et de l'huile noire. Les matières animales se décomposent ensuite, donnent des produits gazeux alcalins ammoniacaux, de l'huile empyreumatique d'une odeur fétide, etc. Le charbon reste dans la pierre, la noircit. Enfin, si la pierre analysée contenait du charbon, on en obtiendrait la preuve en la calcinant avec du chlorate de potasse qui dégagerait de l'acide carbonique, que l'on peut recueillir, et dont on peut apprécier les proportions par l'eau de baryte.