

tion, soit par le borax, qui absorbe tout ce gaz en opérant sous une cloche graduée, soit par le chlore, qui convertit le gaz sulfureux en acide sulfurique; on précipite ensuite ce dernier par l'hydro-chlorate de baryte. Le précipité, lavé, séché et calciné, indique par son poids celui de l'acide sulfureux, puisque 100 de sulfate de baryte représentent 27,47 d'acide sulfureux.

Il faut avoir le soin de s'assurer que l'eau essayée ne contient pas d'acide sulfurique libre ni combiné, ce qui lui ferait attribuer une quantité trop grande d'acide sulfureux. Pour éviter cette cause d'erreur, si l'acide sulfurique était reconnu, on déterminerait préalablement sa proportion, afin de la retrancher de celle que le chlore a formée.

Le carbonate d'ammoniaque se trouve très rarement dans les eaux minérales naturelles; on en peut cependant déterminer la proportion en distillant une partie de ces eaux, recueillant leur vapeur dans un flacon de Woulf, qui contient de l'acide hydro-chlorique étendu. On fait ensuite évaporer la solution jusqu'à siccité, en agissant à l'aide d'une température moins élevée que celle qui serait nécessaire pour volatiliser l'hydro-chlorate d'ammoniaque, et le poids du résidu indique la quantité équivalente à celle de sous-carbonate d'ammoniaque existant dans l'eau.

#### EXTRACTION DES MATIÈRES FIXES ET SOLUBLES.

Pour obtenir ces substances, on évapore une quantité connue d'eau dans une bassine d'argent ou de

porcelaine. Quand l'évaporation est près de se terminer (1), on ménage l'action du feu, ou bien on se sert de la température d'une petite étuve ou de celle qu'on donne à une boîte presque entièrement fermée, dans laquelle on place un petit fourneau, afin de ne pas décomposer les matières végétales et animales qui pourraient se trouver dans le résidu. Lorsque le résidu est sec, on rassemble avec soin et au moyen d'une petite spatule, ce résidu; on enlève jusqu'aux dernières portions adhérentes à la capsule, en se servant de la barbe d'une plume; on pèse exactement le produit obtenu; on lave ensuite les parois de la capsule avec de l'eau distillée, on frotte avec le doigt bien propre; on réunit les eaux du lavage dans une capsule de porcelaine; on fait évaporer et l'on réunit le deuxième résidu, que l'on enlève avec précaution au premier produit obtenu, en ayant soin d'en prendre le poids (2).

(1) Il serait utile d'opérer l'évaporation des eaux minérales dans un vase distillatoire, afin d'examiner les produits de la distillation. Ils peuvent contenir de l'alcali volatil libre, du sous-carbonate d'ammoniaque, quelquefois des matières *végéto-animales* qui se volatilisent pendant l'évaporation.

Nous supposons ici que l'eau essayée ne contient pas d'hydro-sulfate; si elle en contenait, on déterminerait sa quantité comme nous l'avons dit plus haut.

(2) Pour éviter les erreurs qui pourraient résulter de ce qu'en détachant le résidu, même avec un peu d'eau, on en aurait laissé perdre, on prend d'abord le poids de la capsule, et on la pèse, lorsqu'elle contient encore tout le résidu, la différence donne le poids

On réduit le résidu en poudre fine; on pèse exactement une partie que l'on traite dans une fiole, avec 10 fois son poids d'eau distillée; on porte à l'ébullition; on jette le tout sur un filtre séché et pesé d'avance. On lave le filtre à l'eau bouillante et à plusieurs reprises. On fait évaporer jusqu'à siccité la solution filtrée; on fait dessécher le résidu avec beaucoup de soin, puis on le traite à plusieurs reprises par l'alcool presque anhydre, porté à la température d'ébullition; on verse ensuite le tout sur un filtre; on épuise de nouveau par l'alcool, et l'on fait évaporer le liquide filtré.

Les matières qui étaient dissoutes dans l'eau minérale sont ainsi divisées en trois parties: la première insoluble dans l'eau distillée bouillante, peut contenir des carbonates de chaux, de magnésie, de l'oxide de fer, du sulfate de chaux, enfin de la silice. Traités par l'acide hydro-chlorique faible, l'oxide de fer et les carbonates seront dissous et séparés par filtration. On recueille avec précaution la liqueur filtrée, qui est mêlée aux lavages du filtre; celui-ci doit être lavé avec le plus grand soin.

On précipite l'oxide de fer par l'ammoniaque. Cet oxide, recueilli sur un filtre, séché, indique par son poids celui du carbonate. On ajoute en-

---

exact de celui-ci; enfin, pour n'être pas obligé d'employer une capsule trop grande, on peut rapprocher quatre fois le volume d'eau qu'elle contient, en remplissant au fur et à mesure du rapprochement.

suite à la liqueur du sous-carbonate d'ammoniaque, qui précipite la chaux à l'état de sous-carbonate; on recueille le précipité sur un filtre; on lave et l'on dessèche complètement avant d'en déterminer le poids. On fait évaporer la solution filtrée jusqu'à siccité. Cette solution laisse un résidu qui, traité par l'eau, abandonne le carbonate de manganèse, que l'on recueille et qu'on lave bien exactement; on le fait ensuite dessécher pour en prendre le poids.

Une petite quantité de sulfate de chaux a pu se dissoudre, mais son acide se retrouve uni à l'ammoniaque dans la dernière eau de lavage. On apprécie sa quantité par l'hydro-chlorate de baryte, et on recueille le sulfate de baryte formé à ses dépens.

Pour séparer le sulfate de chaux de la silice, on fait chauffer le précipité avec un excès de sous-carbonate de potasse qui décompose le sulfate de chaux et forme un sulfate de potasse. Celui-ci se dissout, et laisse un résidu insoluble, composé de carbonate de chaux et de silice; on traite ce résidu par l'acide hydro-chlorique qui dissout la chaux en abandonnant la silice; on recueille cet oxide sur un filtre, on le lave parfaitement, puis on le pèse lorsqu'il est bien sec (1). On peut à volonté obtenir la chaux,

---

(1) Si l'eau contient de la sonde, il est possible que toute la silice ne se précipite pas; il faut ajouter alors une petite quantité d'acide acétique.

qui représenterait le sulfate, ou le sulfate lui-même. Dans le premier cas, on précipite par l'oxalate d'ammoniaque; on recueille le précipité, on le lave et on le soumet à la calcination; dans le second, on ajoute de l'acide sulfurique en excès, on fait évaporer, on calcine dans un creuset de platine; le résidu obtenu est le sulfate de chaux, qu'on pèse.

MATIÈRES SOLUBLES DANS L'EAU ET DANS L'ALCOOL.

Les substances solubles dans ces véhicules sont les hydro-chlorates de chaux et de magnésie, les nitrates de chaux, de magnésie, de la soude, de l'hydro-chlorate d'ammoniaque, du muriate de soude; la soude excluant les hydro-chlorates et les nitrates de chaux et de magnésie, elle exclut aussi l'hydro-chlorate d'ammoniaque. La partie soluble dans l'alcool, dans ce cas, ne se trouve donc plus composée que d'hydro-chlorates et de nitrates de chaux, de magnésie et de muriate de soude.

On fait dissoudre une partie du résidu alcoolique (1) dans l'eau distillée; on y ajoute du sous-carbonate d'ammoniaque en excès, qui donne un précipité de sous-carbonate de chaux, et forme un sous-carbonate ammoniaco-magnésien soluble. Le carbonate de chaux étant séparé et pesé, on fait éva-

(1) Il faut, autant que possible, agir sur les fractions du résidu, pour obtenir des résultats exacts, en s'y prenant à plusieurs fois, comparant ensuite les résultats obtenus.

porer la liqueur jusqu'à siccité; on calcine ensuite pour décomposer les sels d'ammoniaque et de magnésie. Il reste un mélange de magnésie et de muriate de soude. On obtient ces deux substances séparément par l'eau et l'évaporation; la magnésie reste sur le filtre, le muriate de soude est le produit de l'évaporation. Par ce procédé, on détermine les quantités de chaux, de magnésie et de sel marin.

On détermine ensuite les quantités d'acide hydro-chlorique et nitrique, qui étaient unies à la chaux et à la magnésie, en dissolvant dans l'eau un poids donné du résidu, y ajoutant un excès de nitrate d'argent, recueillant le précipité sur un filtre. Le poids du chlorure d'argent indique la proportion de l'acide hydro-chlorique; on en retranche celle qui appartient au sel marin, et l'on a pour différence celle qui était combinée à la chaux et à la magnésie. Connaissant ainsi les quantités d'acide hydro-chlorique, de chaux et de magnésie qui existaient dans le résidu, on peut en déduire la quantité d'acide nitrique. Cependant il vaut mieux l'obtenir directement. Il faudra traiter une nouvelle portion du résidu salin par l'eau, saturer par un excès de sous-carbonate d'ammoniaque, filtrer, puis évaporer, introduire le résidu dans une petite cornue, au col de laquelle est adapté un tube recourbé qui s'engage jusqu'au haut d'une cloche pleine de mercure. On chauffe peu à peu la cornue: le nitrate d'ammoniaque se convertit en eau et en protoxide d'azote;

celui-ci se rend dans la cloche avec l'air de l'appareil. On laisse refroidir, et lorsque l'on a amené le tout à la même pression et température qu'au commencement, on prend note de la quantité de protoxide d'azote recueilli, et par le calcul on obtient celle de l'acide nitrique.

Il ne reste plus qu'à déterminer les proportions des matières fixes, solubles dans l'eau, et insolubles dans l'alcool; elles sont en plus grand nombre que les autres. On y a observé les sulfates de soude, de magnésie, d'ammoniaque, de fer et de cuivre; les hydro-chlorates de potasse et de soude, qui deviennent des chlorures par la calcination; le nitrate de potasse, l'alun, les sous-carbonates de potasse et de soude, le borax (sous-borate de soude).

Nous avons indiqué plus haut les moyens de reconnaître les sulfates d'ammoniaque, de magnésie, de fer et de cuivre, ainsi que les caractères des hydro-chlorates et des sous-carbonates de potasse et de soude. On reconnaîtra aisément le sulfate de soude et le nitrate de potasse, en les faisant cristalliser; l'un et l'autre cristallisent en aiguilles (prismes allongés): le premier projeté sur les charbons, les fait brûler en scintillant avec une vive lumière; le deuxième se fond dans son eau de cristallisation, et éteint les charbons allumés. Le borax est indiqué dans ces eaux, après qu'on les a concentrées, en y versant de l'acide sulfurique qui précipite l'acide borique. L'alun, indiqué par sa forme cristalline,

pourrait être reconnu aisément, en séparant l'alumine par l'ammoniaque.

Plusieurs de ces sels ne peuvent se rencontrer dans la même solution, on ne les trouve jamais dans une seule eau minérale; quelques-uns n'ont été observés que fort rarement. Les substances que l'on trouve en général, dans l'analyse de la matière soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, n'excèdent point les suivantes: sulfate de soude, sulfate de magnésie, hydro-chlorate de soude, sous-carbonate de soude; encore ne peut-on rencontrer à la fois le sulfate de magnésie et le sous-carbonate de soude, puisque les deux sels se décomposent mutuellement.

S'il n'y a pas de sulfate de magnésie, on traitera à plusieurs reprises le mélange des trois autres sels en poudre fine, par l'alcool étendu à 0,875 de poids spécifique: tout le sel marin sera dissous. On convertira par l'acide acétique le carbonate de soude en acétate, et l'on éliminera encore ce sel par l'alcool: le poids de l'acétate donne celui du sous-carbonate.

On peut opérer plus exactement encore, en séparant en deux la solution, traitant une partie par l'hydro-chlorate de baryte, qui précipitera les acides du sulfate et du carbonate; ce dernier sera dissous par l'acide nitrique. On précipitera de nouveau la baryte par l'acide sulfurique; on aura deux précipités de sulfate de baryte: le premier, qui a résisté à l'action de l'acide nitrique, représente le sulfate de

soude; le second indique son équivalent en sous-carbonate de soude.

L'autre portion du résidu salin dissous, sera traitée par l'acide nitrique d'abord, puis on versera du nitrate d'argent jusqu'à cessation du précipité: le chlorure d'argent rassemblé, lavé et calciné, indiquera par son poids et par le calcul l'équivalent en hydro-chlorate de soude.

Si le mélange ne contenait pas de carbonate de soude, mais seulement des sulfates de soude et de magnésie, et de l'hydro-chlorate de soude, celui-ci sera séparé par l'alcool; le résidu dissous sera précipité par l'hydro-chlorate de baryte, dont on versera la quantité précisément nécessaire. Les sulfates de soude et de magnésie concourront, par leur acide, à la formation du précipité; la liqueur contiendra les hydro-chlorates de soude et de magnésie, on la fera évaporer à siccité, et le résidu calciné sera en partie décomposé; l'acide abandonnera la magnésie; et l'on aura un mélange de cet oxide avec le chlorure de sodium. Ces deux substances seront très faciles à séparer, puisque l'une est soluble, et l'autre ne l'est pas. Des quantités de chlorure de sodium et de magnésie, on conclura les proportions équivalentes des sulfates de soude et de magnésie: la quantité d'acide de ce sel sera d'ailleurs donnée en somme par le poids du sulfate de baryte.

Lorsque les eaux contiennent des nitrates, il est utile d'employer l'alcool à leur séparation; on peut,

au contraire, s'en dispenser lorsqu'elles n'en contiennent pas: il suffit de rechercher, dans la solution aqueuse fractionnée, à l'aide de réactifs appropriés, les proportions des acides et des bases qu'elle contient. Ainsi que nous l'avons vu plus haut, si les eaux minérales contiennent de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré, après avoir déterminé séparément, comme nous l'avons dit, les proportions de ces substances, on chassera des autres parties du liquide l'acide hydro-sulfurique, en y versant de l'acide acétique, et faisant bouillir; on agira ensuite sur le reste avec des réactifs propres à chaque substances: il faut tenir compte de ce que les carbonates ont été convertis en acétates.

M. Murray, au lieu de suivre la méthode que nous venons d'indiquer, propose de déterminer directement les quantités de bases et d'acides qui entrent dans la composition des eaux minérales, et de calculer ensuite dans quel état de combinaison ils doivent exister. (*Annales de Chimie et de Physique*, t. VI, pag. 159.)

Nous bornerons là les détails que nous pouvions donner dans ce Traité sur l'analyse des eaux minérales; pour de plus amples renseignements, nous renverrons à un ouvrage spécial publié sur ce sujet par MM. Henry, et qui a pour titre *Manuel d'analyse chimique des eaux minérales*, etc. Paris, 1825. (Crevot.)

ANALYSE DES SUBSTANCES ORGANIQUES VÉGÉTALES  
OU ANIMALES.

La détermination précise des principes constituans de ces substances, l'hydrogène, le carbone, l'oxygène et l'azote, n'avait été donnée par aucun chimiste avant MM. Thénard et Gay-Lussac, qui firent connaître un procédé pour résoudre cet important problème; les diverses méthodes proposées successivement par MM. Th. de Saussure, Berzélius, Bérard, Chevreul, etc., sont des modifications apportées à celle de MM. Thénard et Gay-Lussac, puisqu'elles consistent toutes à brûler le carbone et l'hydrogène de ces substances, de manière à transformer ces principes en eau et acide carbonique. Nous décrirons une seule de ces méthodes, et nous choisirons la plus généralement adoptée aujourd'hui; elle a été employée la première fois par M. Gay-Lussac. Depuis, MM. Bérard, Chevreul, etc., s'en sont servis pour faire un grand nombre d'analyses. Nous empruntons ici la description qu'en a faite M. Chevreul; nous y ajouterons seulement quelques détails que nous croyons nécessaires.

L'une des causes d'erreurs les plus fréquentes, et dont il est le plus difficile de se garantir, c'est 1°. la présence d'une quantité d'eau étrangère à la substance, et qui peut être tellement engagée, qu'on ne puisse parvenir à l'enlever sans altérer la matière organique;

2°. D'une autre quantité de ce liquide qui peut pro-

venir de l'absorption de l'humidité atmosphérique par quelque partie de l'appareil ou des agens employés: on doit donc opérer dans un endroit sec, dessécher le plus possible toutes les choses que l'on emploie, et chauffer tous les vases dont on se sert.

On prend un tube de verre *t, o*, pl. III, fig. 2, fermé d'un bout, et légèrement courbé de l'autre; ce tube, d'une capacité déterminée d'avance, de 20 centimètres cubes par exemple, d'un diamètre intérieur de 7 à 8 millimètres; on l'expose au feu pendant une demi-heure, pour le dessécher complètement; on le ferme et on le pèse avec son bouchon, en se servant d'une grande balance de Fortin; on pèse ensuite, par la méthode des doubles pesées, 45 à 50 centigrammes de la substance que l'on veut analyser, et que l'on a fait préalablement dessécher autant que possible, à une température de 90 à 100°; (certaines matières animales doivent être pulvérisées et séchées alternativement à plusieurs reprises). La balance dont on se sert doit être sensible à moins d'un milligramme, lorsqu'elle est chargée de 20 grammes. On verse la substance dans une capsule de porcelaine, dans laquelle on a mis d'avance 50 grammes de deutocide de cuivre sortant d'être calciné au rouge (mais pas trop fortement, de peur qu'il ne se soit durci); on opère le mélange le plus subtilement possible, à l'aide d'un pilon en verre. Si la matière est fixe, on peut tenir la capsule entre deux fourneaux con-

tenant des charbons allumés, afin que l'oxide de cuivre soit moins disposé à absorber l'humidité de l'air.

On introduit dans le tube, 1°. un gramme d'oxide de cuivre en poudre; 2°. le mélange; 3°. en trois fois environ 10 grammes d'oxide de cuivre que l'on triture à chaque fois dans la capsule, avec le pilon qui a déjà servi, afin d'enlever les moindres parcelles du mélange qui pourraient rester adhérentes à cet instrument; 4°. enfin, 1 gramme de tournure de cuivre que l'on a calciné pour oxider sa surface, et que l'on tasse avec une tige en platine: s'il s'agit d'une matière animale, le cuivre doit être en plus grande quantité, et il ne faut pas que sa surface soit oxidée, parce qu'il est alors destiné à décomposer l'acide nitreux qui peut se former.

On prend le poids du tube plein avec son bouchon; on retranche de ce poids la somme des poids appartenant à la matière organique, au cuivre et au tube, et l'on a le poids de l'oxide de cuivre. D'un autre côté, connaissant 1°. la densité et le poids du cuivre; 2°. la densité et le poids de l'oxide; 3°. la densité et le poids de la matière organique, il est facile de déterminer le volume de chacune de ces substances: soustrayant la somme de ces volumes de la capacité du tube, on connaît le volume, et par conséquent la quantité d'air restée avec les matières que l'on a introduites dans le tube.

On remplit de mercure un flacon étroit, gradué, fermé à l'émeril, dont la capacité, jusqu'à la nais-

sance du goulot, doit avoir été déterminée avec une grande précision; sa capacité doit être de 9 à 10 décilitres. On le renverse dans une cuve à mercure, et on l'assujettit à l'aide de l'appareil ingénieux imaginé par Gahn. On passe sous le goulot du flacon la branche *a* d'un tube courbé, fig. 2. Avant de le faire passer, on a le soin de remplir le coude *b, d, a*, de mercure, afin de ne pas introduire d'air dans le flacon; on adapte en *c* un bouchon qui s'applique exactement dans l'orifice du tube *t, o*, et qui s'y enfonce d'un centimètre au moins. La longue branche du tube doit avoir une longueur égale à 76 centimètres, et sa capacité, à partir de la ligne *b, a*, doit être de 2 à 2 centimètres et demi; on détermine cette capacité, ainsi que celle du premier tube, au moyen du mercure.

On place le tube *t, o*, dans un fourneau en terre dont le foyer a environ 42 centimètres de longueur, 14 centimètres de largeur et 6 centimètres de profondeur; les ouvertures de la grille et celles des parois doivent être bouchées avec de la terre. Le tube est incliné dans le fourneau, ainsi que le représente la figure. On y adapte le tube *cbda*, et on lute le bouchon avec de la cire à cacheter.

On met du charbon allumé dans le fourneau, de manière à échauffer seulement le cuivre, et environ la moitié de la colonne d'oxide qui recouvre le mélange; celui-ci est préservé de la chaleur au moyen d'un écran en tôle *e*. Lorsque l'oxide est chauffé au

rouge obscur, on éloigne l'écran du bout *o*, et l'on met du charbon dans le nouvel intervalle; de proche en proche on arrive à chauffer l'extrémité *t*, en ayant soin d'entretenir constamment au rouge obscur les parties antérieurement échauffées, et de ne reculer l'écran que dans le moment où il ne se dégage presque plus de gaz. Il faut éviter de mettre le charbon en contact avec le tube, de peur que celui-ci ne se ramollisse au point de se fondre. Lorsque l'on est arrivé à l'extrémité *t*, il est nécessaire de continuer le feu pendant 10 minutes au moins, après que tout dégagement de gaz a cessé. La combustion de la matière organique est alors complète. On laisse refroidir le tube. Pour que l'opération ait été bien conduite, il faut qu'il ne se soit pas manifesté et qu'on n'ait pas aperçu dans le tube de vapeurs orangées ou fuligineuses: les premières indiqueraient de l'acide nitreux, les autres, que la décomposition de la matière aurait été incomplète; enfin, il faut qu'après le refroidissement le mercure s'élève dans le tube vertical, et qu'il reste stationnaire au point où il s'est élevé: s'il ne s'élevait pas, ou qu'après s'être élevé il redescendit, ce serait un indice certain que l'appareil a perdu; l'opération serait manquée.

On note la hauteur du mercure dans le tube vertical, pour en tenir compte dans la détermination du volume du gaz contenu dans les deux tubes. On dégage le tube *cbda*, puis on essaie si l'eau contenue dans ce tube rougit le tournesol d'une manière

permanente (1); on chauffe la partie du tube qui ne contient pas de cuivre métallique (afin que celui-ci ne s'oxide pas aux dépens de l'air, et que cependant le tube soit sec); on le laisse un peu refroidir; on y adapte son bouchon, puis on le pèse. La différence du poids actuel d'avec le poids primitif provient entièrement, 1<sup>o</sup> de ce que le tube ne contient plus de matière organique; 2<sup>o</sup> de ce que l'oxide de cuivre a cédé de son oxygène à la partie combustible de cette substance organique (en supposant que dans les deux pesées, la surface extérieure du tube se soit trouvée également humide).

Il reste à déterminer, pour conclure la composition de la matière organique, 1<sup>o</sup>. la quantité de gaz restée dans les tubes après l'opération; 2<sup>o</sup>. la proportion de l'acide carbonique, de l'oxygène et de l'azote, contenus dans les produits de l'opération, ainsi que celle du carbone et de l'hydrogène qui pourraient avoir échappé à l'action comburante de l'oxide de cuivre.

On vide le tube *to*, on le remplit de mercure jusqu'à l'endroit où le bouchon du tube *cbda* était enfoncé, puis on détermine le volume du mercure; on fait la même opération sur la partie du tube qui était remplie de gaz, après que les tubes sont revenus à la température de l'air. On connaît

(1) Elle rougit toujours un peu, en raison de l'acide carbonique qu'elle contient.