

6 à 7 millimètres de diamètre intérieur, fig. 1, pl. IV, et contenant 54,268 centimètres cubes jusqu'au trait circulaire *ab*, à la température de 15°. On la remplira d'acide sulfurique, au moyen de l'entonnoir B, de manière que le bas de la courbe que forme l'acide dans le tube touche le trait *ab*. En opérant à la température de 15°, on aura un poids exact de 100 grammes d'acide.

On parvient très aisément à faire la mesure d'acide en se servant de la pipette C (fig. 2), effilée à son extrémité inférieure. Faut-il ôter de l'acide de la boule A? on y plonge l'extrémité inférieure de la pipette, et, pressant aussitôt sur l'extrémité supérieure avec l'index légèrement humecté, on retire la pipette, et avec elle l'acide qui y est contenu. On pourra encore se servir, avec un égal avantage, d'un petit tortillon de papier non collé, que l'on tiendra à peine plongé dans l'acide. Ajouter de l'acide avec la pipette C ne sera pas plus difficile.

Si, au lieu de mesurer l'acide, on préfère le peser, la petite boule A sera encore d'un très grand secours. La boule étant pesée d'avance, on la remplira d'acide à peu près jusqu'au trait, et l'on complètera le poids des 100 grammes d'acide de la même manière qu'on vient d'en compléter le volume.

Le poids de l'acide sulfurique, comparé au volume qu'il doit avoir à la température de 15°, ou à peu près, fera connaître si l'acide est convenablement concentré. S'il ne l'était pas, on en remplirait aux deux tiers la

panse d'une cornue D, fig. 3, d'un quart de litre environ, dans laquelle on mettrait un ou deux petits bouts de fil de platine; on ferait pénétrer son col jusqu'au centre d'un récipient, et on l'échaufferait graduellement jusqu'à l'ébullition de l'acide. On laisserait distiller au moins le quart de l'acide mis dans la cornue, et, après le refroidissement de celui qui y resterait, on le mettrait dans un flacon sec, bouché à l'émeril, pour s'en servir au besoin (1).

Le poids de 100 grammes d'acide sulfurique concentré étant obtenu, on préparera l'acide d'épreuve ou normal de la manière suivante :

On prendra un vase E, fig. 4, de la capacité d'un litre, ou contenant un kilogramme d'eau froide jusqu'au trait *cd*, et on le remplira environ à moitié d'eau. On y versera lentement les 100 grammes d'acide sulfurique contenus dans la boule A, fig. 1, et pendant ce temps on lui imprimera un mouvement rapide de rotation. On rincera plusieurs fois la boule avec de l'eau, qu'on réunira à celle contenue dans le vase E :

(1) Il est très difficile, pour les personnes qui ne sont pas familières avec les manipulations chimiques, de préparer l'acide sulfurique concentré. Il leur serait plus facile de titrer l'acide sulfurique normal au moyen du carbonate de soude ou de potasse pur; mais il faut encore quelques manipulations; c'est pour les éviter que M. Gay-Lussac a engagé M. Collardeau, ancien élève de l'École Polytechnique (rue de la Cerisaie, n° 3, à Paris), à préparer des flacons contenant 100 grammes d'acide sulfurique concentré. On trouve chez lui l'alcalimètre complet.

on achèvera de remplir d'eau ce dernier jusque près du trait *cd*, et l'on mêle tout le liquide avec l'agitateur F, fig. 5. Après le refroidissement, on enlève l'agitateur, en tenant son disque appuyé contre le bord supérieur du vase, pour faciliter l'écoulement de l'acide qu'il a entraîné, et, au moyen du tube G, on achèvera de remplir d'eau le vase E, de manière que la surface du liquide paraisse toucher le trait *cd*, lorsque l'œil sera à la même hauteur que lui. On agitera de nouveau, et la préparation de l'acide normal sera terminée.

Cette manière de préparer l'acide normal nous paraît très simple et très commode; mais on pourra, si on l'aime mieux, peser l'eau au lieu de la mesurer. Il suffira de mêler 100 grammes d'acide sulfurique concentré avec 962,09 grammes d'eau (1), et, pour effectuer le mélange, on prendra un flacon d'un peu plus d'un litre de capacité, dont le poids soit connu. On le remplira aux trois quarts d'eau; on y versera les 100 grammes d'acide, on agitera le mélange, et, après le refroidissement, on complètera le poids de 962,09 que doit avoir l'eau; enfin on agitera de nouveau tout le liquide, et l'acide normal sera préparé.

(1) Ces nombres sont tels, que si l'on opère à la température de 15° et sous la pression de 0^m,76, on aura exactement 100 grammes d'acide sulfurique concentré par litre, sans faire aucune correction pour l'air. Si l'on opérait dans le vide, il faudrait prendre pour 100 grammes d'acide 962^s,635 d'eau.

Mesure de l'acide normal. Au moyen de l'instrument que nous allons décrire, et que nous désignons par le nom de *burette*, cette opération se fait avec autant de facilité que d'exactitude. La burette est représentée en H, fig. 6; elle est divisée en demi-centimètres cubes, en sorte que 100 divisions ou degrés représentent 5 grammes d'acide sulfurique concentré (1). On la remplit d'acide normal, un peu au-dessus de la première division 0, et l'on fait écouler l'excédant goutte à goutte par le bec *e*, enduit d'une légère couche de suif, et mieux de cire. Toutes les gouttes étant sensiblement de même grosseur, on pourra subdiviser facilement chaque division en autant de parties qu'elle contiendra de gouttes. On trouvera, par exemple, qu'il faudra de 6 à 10 gouttes, selon le diamètre du bec *d*, pour faire une division.

Préparation de l'échantillon de potasse dont on veut faire l'essai.

Nous avons dit qu'en adoptant pour unité d'acide 5 grammes d'acide sulfurique concentré, il fallait 4^s,807 de potasse absolument pure pour les saturer, et que, dans ce cas, le titre de la potasse était de 100 centièmes ou qu'elle renfermait 100 kilogrammes de potasse pure par quintal métrique.

(1) Les chiffres gravés sur la burette représentent des dixaines.

Si l'on se bornait, pour l'essai d'une potasse, à en prendre seulement 4^s,807, et qu'on ne fût point pourvu de balances très délicates, on commettrait sûrement une erreur dans la pesée. De plus, la potasse du commerce étant rarement homogène, un aussi petit échantillon n'en représenterait pas l'état moyen; enfin, si l'on manquait l'essai, on serait obligé de recommencer toutes les opérations préparatoires, ce qui entraînerait une perte de temps.

Afin d'éviter ces inconvéniens, on prendra un poids de potasse dix fois plus grand, ou de 48^s,07 qu'on formera de divers échantillons pris dans toute la masse; on le dissoudra dans l'eau, de manière que le volume de la dissolution soit d'un demi-litre ou de 500 centimètres cubes, et le dixième de ce volume renfermera 4^s,807 de potasse.

Pour faire commodément la dissolution de la potasse, prenez une cloche à pied I, fig. 8, contenant un demi-litre jusqu'au trait circulaire *fg*, terminé par deux flèches en regard, et placez-la sur une table horizontale. Mettez-y les 48^s,07 de potasse; puis ajoutez l'eau, en ayant l'attention qu'elle n'atteigne pas tout-à-fait le trait *fg*; remuez avec l'agitateur F, fig. 5, et lorsque la dissolution de la potasse sera achevée, vous retirerez l'agitateur; vous complèterez avec le tube G le volume d'un demi-litre qu'elle doit avoir, vous agiterez de nouveau. Remarquez que, pour que le volume de la dissolution soit exactement d'un demi-litre, il faut que sa surface plane paraisse ren-

contrer le trait *fg* lorsqu'elle sera à la hauteur de l'œil.

La dissolution de potasse étant préparée, vous en prendrez le dixième avec la pipette K, fig. 7, contenant 50 centimètres cubes jusqu'au trait *hi*. Pour la remplir, immergez-la dans la dissolution jusqu'au-dessus du trait *hi*; ou mieux, faites-y monter le liquide par aspiration, en immergeant seulement son extrémité inférieure. Posez ensuite rapidement l'index (qui ne doit être ni trop humide ni trop sec) sur l'orifice supérieur, et laissez écouler le liquide excédant en tenant l'extrémité inférieure de la pipette appuyée contre le bord de la cloche, pour faciliter l'écoulement de la dernière goutte, qui autrement y resterait adhérente. Videz ensuite la pipette dans le bocal L, fig. 10; c'est dans ce bocal, d'environ 9 centimètres de diamètre et 15 de haut, que doit se faire la saturation de la potasse.

Cas où la potasse contiendrait beaucoup de matières terreuses.

Quand le dépôt terreux qui se forme dans la dissolution de potasse est très petit, on peut supposer, sans erreur sensible, que son volume ne change pas celui de la dissolution; mais, s'il était un peu grand, il ne serait plus permis de le laisser dans la dissolution et on le séparerait par le filtre. Voici la manière de procéder dans ce cas :

On mettra l'échantillon de potasse, de 4^s,807,

dans le bocal L avec seulement un quart de litre d'eau ; et quand la dissolution en sera opérée, on enlèvera le liquide avec la pipette K, et on le transportera dans le filtre M placé sur la cloche I, contenant un demi-litre (1). Après le passage par le filtre de tout le liquide, on rincera successivement le bocal L avec de petites quantités d'eau qu'on enlèvera à mesure, à l'aide de la pipette K, et qu'on passera par le filtre. On aura soin d'ôter le filtre de la cloche I aussitôt que le volume de la dissolution sera d'un demi-litre ; on agitera le liquide avec l'agitateur G, et la dissolution de l'échantillon de potasse sera préparée.

Préparation d'un réactif coloré pour reconnaître le terme de la saturation de la potasse par l'acide sulfurique.

Le réactif coloré auquel nous donnons la préférence est le tournesol, matière qu'on trouve dans le commerce sous la forme de petits pains. Nous l'emploierons en dissolution dans l'eau et en teinture sur le papier. La dissolution de tournesol se prépare en faisant bouillir dans l'eau le tournesol réduit en poudre. Deux à trois pains suffisent pour colorer fortement un décilitre d'eau. On peut faire la dissolution à froid, mais elle est moins colorée. Nous donnerons à cette dissolution, colorée en bleu-violet, le nom de *teinture de tournesol*. On n'en prépare que peu à la fois,

(1) Pour avoir plus de précision, il ne faut pas que le filtre soit trop grand, et qu'il contienne au delà du volume de la pipette K.

parce qu'elle s'altère en quelques semaines, même dans des vases fermés.

La préparation du papier coloré avec le tournesol se fait de la manière suivante :

On prend du papier à lettre, ou tout autre bien collé, et on le colore d'un côté seulement avec la teinture de tournesol, au moyen d'un pinceau. Desséché, il doit avoir une couleur bleue tendre ; si elle n'était pas assez foncée, on lui donnerait une seconde couche. Ce papier est ensuite coupé en petites bandes d'environ un centimètre de largeur. La couleur du tournesol ne change point par les alcalis et les corps neutres ; mais elle devient rouge par une très petite quantité d'acide. Elle indique par conséquent le moment où une dissolution alcaline est saturée par un acide ; car elle reste bleue tant qu'il y a un peu d'alcali libre dans la dissolution, et elle prend une couleur pelure d'ognon aussitôt que l'acide est en très léger excès.

Le tournesol peut également servir à reconnaître la présence d'un alcali. Il suffit de passer le papier bleu de tournesol dans de l'eau dans laquelle on aura mis deux à trois gouttes d'acide ; il prendra par là une couleur rouge, et redeviendra bleu par une très petite quantité d'alcali. Ainsi un liquide qui rougira le papier bleu de tournesol sera acide ; celui qui bleuirait le papier rouge de tournesol sera alcalin, et celui qui ne changera aucun de ces réactifs sera neutre.

Saturation de la dissolution de potasse par l'acide normal.

Prenez le bocal L, fig. 10 ; mettez-y une pipette K, fig. 7, de la dissolution alcaline qui a été préparée dans la cloche I (1) ; ajoutez à la dissolution une quantité suffisante de teinture de tournesol pour qu'elle ait une teinte bleue bien prononcée, et tenez le bocal au-dessus d'une feuille de papier blanc, afin de mieux apprécier les changemens de couleur que doit éprouver le tournesol. Remplissez la burette H, fig. 6, d'acide normal jusqu'à la division 0, et, la tenant d'une main et le bocal de l'autre, versez peu à peu l'acide dans la dissolution de potasse que vous tiendrez continuellement agitée en donnant au bocal un mouvement circulaire alternatif. La couleur bleue du tournesol ne changera pas d'abord ; mais vers les $\frac{11}{20}$ de la saturation, si c'est de la potasse carbonatée qu'on essaie, elle vira au rouge vineux par l'acide carbonique devenu libre dans la dissolution.

On doit, à cette époque, se tenir sur ses gardes, pour ne point dépasser le point de saturation. Dès que l'acide, en tombant dans la dissolution, ne fait plus

(1) A la rigueur, il faudrait rincer la pipette avec un peu d'eau, pour enlever l'alcali adhérent à ses parois ; mais si on la laisse bien égoutter, et qu'on souffle dedans pour détacher le liquide qui se rassemblera dans son bec, cette opération pourra être omise sans erreur sensible. Pendant qu'on soufflera dans la pipette, il faudra en appuyer le bec contre la paroi du bocal.

entendre de bruissement et n'excite qu'une faible effervescence, ne le versez que par deux gouttes à la fois ; et, après chaque addition, faites un trait sur le papier bleu de tournesol avec une baguette de verre N, fig. 9, ou une allumette trempée et bien lavée dans la liqueur. Aussitôt que vous aurez dépassé le point de saturation, la couleur vineuse de la liqueur deviendra *pelure d'ognon*, et le trait fait sur le papier de tournesol sera rouge et *persistera*. Mais, pour mieux saisir le point de saturation, continuez à faire une ou deux additions d'acide, de deux gouttes chaque (représentant, par exemple, un quart de centième) ; lisez sur la burette le nombre de centièmes d'acide normal employé pour la saturation, et de ce nombre retranchez autant de quarts de centième que vous aurez de traits rouges persistans, plus un (1). Le nombre restant sera le titre de la potasse. On pourra, pour plus de sûreté, recommencer l'essai, ce qui exigera très peu de temps, parce qu'on versera de suite, à un ou deux centièmes près, la quantité d'acide nécessaire à la saturation.

Revenons sur les changemens de couleur qu'éprouve la teinture de tournesol dans la dissolution pendant la saturation, parce qu'ils peuvent donner des indications

(1) La raison de cette soustraction est fondée sur ce qu'une quantité de sulfate de potasse, à peu près égale à celle qui se forme pendant la saturation d'une bonne potasse, retarde la réaction de l'acide libre sur le papier de tournesol. Deux gouttes ne le rougissent point, et la réaction n'est sensible qu'à la troisième.

utiles sur le degré de causticité de la potasse soumise à l'essai.

On peut distinguer trois cas : la potasse sera entièrement caustique, on carbonatée, ou enfin bi-carbonatée.

Premier cas; potasse caustique. La couleur du tournesol ne changera qu'à la fin de la saturation, et passera brusquement du bleu au rouge pelure d'ognon.

Second cas; potasse carbonatée. Si la potasse se trouve délayée dans environ quarante fois son poids d'eau, l'acide carbonique restera en entier dans la dissolution, pourvu qu'on ait bien soin d'agiter, jusqu'à ce que l'on ait saturé à peu près les $\frac{11}{20}$ de la potasse; à ce terme, l'effervescence commence à devenir très vive, la couleur bleue du tournesol passe au rouge vineux, et persiste jusqu'au moment de la saturation complète, où elle devient rouge de pelure d'ognon.

Troisième cas; potasse bi-carbonatée. La couleur de la teinture de tournesol virera au rouge vineux après l'addition du premier vingtième d'acide sulfurique, et persistera jusqu'au moment où la saturation sera outrepassée.

D'après ces observations, on pourra déterminer approximativement le degré de causticité de la potasse, et régler la quantité de chaux vive nécessaire pour la rendre caustique. Si, par exemple, la couleur bleue du tournesol ne virait au rouge vineux qu'au moment où

l'on aurait saturé les $\frac{16}{20}$ de la potasse, ce serait une preuve que celle-ci contiendrait environ la moitié de son poids de potasse caustique, et que l'autre moitié serait à l'état de carbonate.

Degré de précision que l'on peut obtenir avec le mode d'essai qui vient d'être décrit. Nous avons pris le titre d'une potasse que, par d'autres moyens très précis, nous savions être de 0,484, et nous l'avons trouvé, par le procédé décrit, de 0,488, c'est-à-dire de quatre millièmes plus grand que le titre réel. L'exactitude du procédé est donc aussi grande qu'on peut le désirer.

Résumé des opérations qui viennent d'être décrites pour l'essai d'une potasse.

Formez un échantillon moyen de la potasse à essayer, prenez-en 4^s,807, jetez-les dans la cloche à pied I, fig. 8, et versez de l'eau par-dessus, presque jusqu'au trait circulaire *fg*; mêlez avec l'agitateur F pour favoriser la dissolution de la potasse; retirez l'agitateur, ajoutez de l'eau pour compléter le demi-litre, et mêlez bien de nouveau. Quand la dissolution se sera éclaircie, prenez-en une pipette K, fig. 7, que vous ferez écouler dans le bocal L, et colorez-la avec un peu de teinture de tournesol. La burette H, fig. 6, étant remplie d'acide, tenez-la d'une main et le bocal de l'autre, au-dessus d'une feuille de papier blanc; faites couler peu à peu l'acide dans la dissolution en agitant continuellement le bocal d'un mouvement al-

ternatif de droite à gauche, tant que l'effervescence se fait entendre; mais aussitôt qu'elle n'est plus sensible, ne versez l'acide que par deux à trois gouttes, et après chaque addition faites un trait sur une bande de papier bleu de tournesol avec une baguette de verre trempée dans la dissolution. Continuez ainsi jusqu'à ce que la couleur du tournesol ait viré au rouge pelure d'ognon, et que vous ayez deux à trois traits rouges persistans sur le papier bleu de tournesol. Lisez sur la burette combien vous avez employé de centièmes d'acide, et de ce nombre retranchez autant de quarts de centième que vous avez de traits rouges bien persistans, plus un (on suppose que le nombre des gouttes d'acide ajouté à chaque fois forme un quart de centième); le restant de l'acide employé sera le titre de la potasse. Quand on se sera rendu familier le changement de couleur du tournesol du rouge vineux au rouge pelure d'ognon, on fera l'essai avec beaucoup plus d'assurance, et l'on n'aura qu'à tracer trois à quatre traits sur le papier de tournesol.

S'il arrivait de dépasser le terme de la saturation, sans savoir de combien, il faudrait recommencer une autre opération; mais, même sans cette circonstance, il est utile de le faire comme vérification. Le titre étant déjà connu, ou à très peu près, par la première opération, cinq minutes au plus suffiront.

Essai des cendres.

Nous le citons comme exemple d'une matière très

peu riche en alcali, et contenant beaucoup de matières terreuses. Faites bouillir dix minutes (1), 4^g,807 de cendres dans un vase, avec environ un quart de litre d'eau; décantez le liquide avec la pipette K, et jetez-le sur le filtre M placé sur la cloche I; versez sur les cendres deux pipettes d'eau K; faites bouillir et filtrez; enfin, ajoutez encore aux cendres deux autres pipettes d'eau, et procédez de même. Attendez que le liquide reçu dans la cloche I soit refroidi, et complétez son volume d'un demi-litre en jetant sur les cendres un peu d'eau froide que vous passerez aussi par le filtre. Mélez bien tout le liquide, et opérez comme pour l'essai de la potasse. Mais, comme les cendres sont très pauvres en alcali, vous pourrez prendre deux pipettes de dissolution, au lieu d'une, pour en faire la saturation, et la moitié du titre observé sera le véritable titre.

Titre d'une dissolution de potasse.

Supposons qu'on ait une dissolution de potasse, et qu'on demande combien elle contient de potasse absolument pure par litre; on en prendra une pipette K de $\frac{1}{20}$ de litre, et on la saturera d'acide sulfurique normal, d'après le procédé indiqué. On trouvera, par exemple, que le titre est 0,34; ce qui indiquera que

(1) En ne lavant les cendres qu'à froid, on n'enlève qu'une partie de la potasse qu'elles renferment. Le titre de cendres lavées à froid n'a été que de 1,2, tandis que, lavées à chaud, il a été de 2,6.