



22102073162

Med
K1417

MANUEL COMMERCIAL

D'ANALYSE CHIMIQUE

4638 — PARIS, IMPRIMERIE A. L. GUILLOT
7, rue des Canettes, 7

42550

MANUEL COMMERCIAL D'ANALYSE CHIMIQUE

OU

INSTRUCTIONS PRATIQUES POUR DÉTERMINER
LA VALEUR INTRINSÈQUE OU COMMERCIALE DES SUBSTANCES EMPLOYÉES
DANS LES MANUFACTURES, LE COMMERCE ET LES ARTS

PAR

A. NORMANDY

Auteur de « Practical introduction to Rose chemistry », « the chemical atlas », etc.
et éditeur du « Rose treatise on chemical analysis »

NOUVELLE ÉDITION

CONSIDÉRABLEMENT REVUE ET AUGMENTÉE PAR

HENRY NOAD PH.D; F.R.S.

Auteur de « a manual of chemical analysis », « The students text book of electricity », etc.
Professeur de chimie à l'hôpital Saint-Georges, à Londres

Traduit et remis au courant des connaissances scientifiques actuelles.

PAR

L. QUÉRY ET L. DEBACQ

Pharmaciens de 1^{re} classe, ex-internes des hôpitaux de Paris



PARIS
DUNOD ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES MINES
ET DES TÉLÉGRAPHES

49, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 49

—
1884

Tous droits réservés.

15384

19281910

WELLCOME INSTITUTE LIBRARY	
Coll.	welMOmec
Call	
No.	QD

PRÉFACE DE L'AUTEUR

Si l'un des traits caractéristiques de notre époque, au point de vue commercial, consiste dans le progrès immense accompli dans chaque branche de l'industrie, on est forcé de convenir que l'art de l'adultération et de la falsification a plus que gardé le pas avec le progrès.

La fraude a envahi les objets de luxe aussi bien que les objets de première nécessité ; elle s'est attaquée au riche comme au pauvre pour les vêtements, les aliments, les médicaments. Tout ce qui sert à l'entretien de la vie ou à la guérison ; tous les objets employés dans le commerce, les manufactures, les arts ; en un mot tout ce qui est susceptible d'être vendu est adultéré, falsifié, ou mélangé à d'autres substances.

Cependant on doit établir une distinction, car beaucoup de substances sont dites falsifiées, qui, strictement parlant, ne le sont pas. Par exemple, si un fabricant réussit à confectionner un drap ou un tissu dans lequel une partie de la laine, de la soie, est remplacée par du coton (et on fabrique constamment de ces étoffes, comme chacun le sait), ces articles

sont improprement appelés fraudés : ce sont simplement de nouveaux objets fabriqués qui participent à certaines propriétés de chacun des matériaux qui entrent dans leur fabrication, et *s'ils sont vendus pour ce qu'ils sont*, il n'y a pas lieu de s'en plaindre. Le public en profite évidemment puisqu'il peut se procurer à prix réduit des objets répondant au but qu'il se propose, et ressemblant presque, sinon tout à fait, aux objets entièrement faits de laine ou de soie. Il y a fraude lorsque, en raison de la grande ressemblance, le vendeur livre de telles marchandises à un acheteur ignorant au même prix ou à peu près que le produit véritable. Dans ce cas la fraude est commise par le vendeur et non par le fabricant, et on ne peut pas dire que ces marchandises sont fraudées parce qu'elles sont vendues déloyalement pour ce qu'elles ne sont pas, c'est-à-dire sous un faux nom, et à un prix qu'elles n'auraient pas si leur nature était connue.

Si la falsification porte sur des substances médicinales, des drogues ou des produits alimentaires, elle devient odieuse et impardonnable, car l'addition de craie, de plâtre, d'alun, à la farine et au pain, de suif et d'ocre au chocolat, de chromate de plomb au thé, etc., non seulement affecte la bourse de l'acheteur, mais encore détruit sa santé. De même, la substitution de la farine à la quinine, d'argile ou de réglisse à l'opium, du plomb au mercure mettent en jeu en même temps et la vie du malade et le nom et la position du médecin.

L'objet de ce livre a donc pour but d'indiquer les diverses falsifications ou impuretés qui peuvent naturellement, accidentellement ou à dessein souiller les diverses substances qu'on rencontre dans le commerce, et mettre le fabricant, l'industriel, le commerçant et le public en général, à même de reconnaître la nature et la proportion de ces falsifications ou de ces impuretés, ou, en d'autres termes, de déterminer la valeur réelle ou intrinsèque de ces substances.

Jusqu'ici ce but n'avait été atteint que par une analyse régulière faite par un chimiste expérimenté. Plusieurs excellents traités d'analyse chimique indiquent parfaitement, il est vrai, les méthodes à suivre pour faire une telle analyse; mais ces traités, depuis le plus complet jusqu'au plus élémentaire, sont beaucoup trop savants pour être d'un grand usage; seuls les chimistes et les personnes qui ont fait une étude approfondie de la chimie peuvent s'en servir, car ces livres nécessitent une grande connaissance préalable de la chimie, et ne sont d'aucune utilité à ceux qui, n'étant pas versés dans cette science, désirent seulement déterminer la pureté ou la valeur des substances fabriquées ou achetées par eux.

De même qu'un traité d'analyse chimique indique les méthodes employées pour distinguer les corps entre eux, en général, et en déterminer la quantité, notre *Manuel commercial d'analyse chimique* a pour but de montrer l'application de ces méthodes à des corps composés spéciaux, et dont on peut avoir à

examiner la pureté, et constater dans quelles proportions les additions frauduleuses ont été faites; en résumé, de s'assurer si le produit à examiner renferme les mêmes parties constituantes, associées dans les proportions où elles existent dans le produit pur. Dans le but de faciliter les recherches, nous avons traité chaque sujet d'après l'ordre alphabétique. Plusieurs substances étant connues sous divers noms, on a indiqué tous ces noms dans la table qui renverra le lecteur à la dénomination la plus technique.

PRÉFACE DE M. NOAD

A LA DEUXIÈME ÉDITION

Dans cette nouvelle édition nous avons conservé l'ordre alphabétique des substances. Chaque article a été soigneusement revu, et les plus récents procédés pour découvrir les impuretés y ont été exposés.

Beaucoup des articles traitant de la falsification des substances de consommation journalière, telles que le *pain*, la *bière*, le *beurre*, le *fromage*, le *lait*, le *thé*, l'*eau*, le *vin*, etc., ont été augmentés; de plus on a ajouté quelques nouveaux articles.

Comme mon désir a été de faire un livre pratique utile non seulement au chimiste de profession, mais encore pour d'autres personnes moins versées dans les détails de l'analyse chimique, j'ai donné un certain développement au glossaire qui contient de nombreuses indications sur les manipulations chimiques. J'y ai introduit beaucoup de gravures nouvelles et appropriées.

Le but de ce livre est d'être essentiellement *pra-*

tique ; les divers procédés sont, comme dans la première édition, décrits en langage ordinaire et sans la notation et les symboles chimiques.

HENRY M. NOAD.

Saint-Georges Hospital, février 1875.

PRÉFACE DES TRADUCTEURS

Le *Chemical handbook of analysis* a obtenu en Angleterre un légitime succès. Nous avons pensé être de quelque utilité aux commerçants et aux industriels français en leur en offrant une traduction.

Selon l'expression de Normandy, l'art des falsifications a progressé en même temps que les procédés de l'industrie, et il est bien peu de substances qui ne soient exposées à la fraude.

Nous n'avons pas à faire ressortir ici l'intérêt considérable qui existe pour l'industriel et le commerçant à s'assurer de la nature et de la qualité des produits qu'ils emploient.

Le cadre de l'ouvrage de Normandy était excellent, nous l'avons conservé dans la traduction; quant au texte, nous lui avons fait subir de nombreuses modifications, soit pour le mettre à la portée des lecteurs français, soit pour y introduire les meilleurs procédés de recherche ou d'analyse publiés depuis 1875, date de la dernière édition anglaise. De plus, nous avons ajouté un certain nombre d'articles qui nous ont paru présenter un certain intérêt, d'autres ont été remaniés ou augmentés. Parmi ceux qui ont été l'objet d'addi-

tions ou de modifications importantes, nous citerons ceux qui concernent la bière, les huiles, le sucre, le thé, les vins, etc., produits dont l'importance commerciale n'échappera à personne.

Les nombreux tableaux répartis dans l'ouvrage renferment de précieuses données analytiques et pourront être consultés avec fruit.

Enfin nous avons intercalé dans le texte toutes les figures qui pouvaient en faciliter l'intelligence.

Nous devons à M. Dunod tous nos remerciements pour l'obligeance qu'il a mise à nous les procurer.

Si notre livre est quelque peu utile aux commerçants et aux industriels français, tous nos vœux seront satisfaits.

L. QUÉRY ET L. DEBACQ.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages		Pages
Acétate de plomb.	1	Baryte (carbonate de)	109
Acétate de soude.	2	Baryum (chlorure de)	126
Acide antimonieux.	5	Base.	464
— arsénieux.	3	Baume de copahu.	67
— azotique.	4	Benjoin.	69
— benzoïque.	7	Beurre.	70
— borique.	7	Bicarbonate de potasse.	77
— citrique.	15	— de soude.	78
— chlorhydrique.	8	Bière.	79
— oxalique.	16	Bioxalate de potasse.	86
— succinique.	17	Bismuth.	86
— sulfurique.	19	Blende.	451
— tartrique.	23	Bleu de Berlin.	88
Acidimétric.	28	Bleu de Prusse.	88
Acier.	24	Bonbons.	89
Affinité.	459	Borate de soude.	99
Alcali volatil.	108	Borax.	99
Alcalimétrie.	28	Bougies stéariques.	99
Alcool.	36	Braunite.	270
Alcoomètre.	56	Brome.	100
Aldehyde.	459	Bromure de potassium.	101
Alc.	79	Bronze.	102
Alun.	45	Cacao.	117
Ambre jaune.	366	Cachou.	105
Ambre gris.	45	Café.	104
Amidon.	459	Calamine.	456
Ammoniaque.	46	Calomel.	276
— (carbonate d').	108	Calcination.	465
— (chlorhydrate d').	173	Carbonate d'ammoniaque.	108
Antimoine.	48	— de baryte.	109
— (sulfure d').	570	— de magnésie.	110
— (trioxyde d').	3	— de plomb.	111
Argent.	54	— de soude.	115
Arsenic blanc.	5	— de zinc.	456
Arow root.	53	Carmin.	114
Asa foetida.	66		

	Pages		Pages
Carthame.	115	Emétique.	401
Castoréum.	116	Engrais.	161
Cellulose.	465	Esprit-de in	36
Chaleur (sources de).	468	Essences.	255
Chalumcau.	475	Etain.	172
Chicorée.	106	— (oxyde d').	176
Chlorate de potasse.	117	Ether.	177
Chlorydrate d'ammoniaque.	128	Farine de lin.	178
Chloroforme.	118	Farines.	179
Chlorométrie.	123	Fer (minerais de).	182
Chlorure de baryum.	121	— chromé.	192
— de chaux.	123	— oligiste.	182
— de sodium.	122	Ferrocyanure de potassium.	195
Chocolat.	129	Filtration.	498
Cholestérine.	481	Flint glass.	422
Chromate de plomb.	152	Fromage.	195
Chromate de potasse.	154		
Chrysocolle.	99	Galène.	198
Cinabre.	416	Gangue.	499
Cire.	155	Garance.	202
Cobalt (minerais de).	281	Gaz de l'éclairage.	207
Cochenille.	137	Glossaire.	459
Colle forte.	158	Gomme adragante.	211
Colle de poisson.	139	— arabique.	212
Colorimétrie.	245	— laque.	214
Confitures.	89	— du Sénégal.	215
Concentration.	481	Guano.	161
Copal.	140		
Cornue.	481	Hausmanite.	270
Crémomètre.	255	Hématite.	182
Creuset.	481	Huile de Cajeput.	216
Cristallisation.	481	Huiles essentielles.	235
Cristallographie.	483	— fixes.	218
Cristal.	421	Huile de ricin.	217
Crown glass.	418	Hydrates.	501
Cuivre (minerais de).	288	Hydiolate de potasse.	247
— (pyrites de).	297	Hydrotimétrie.	148
— (sous-acétate de).	363		
— (sulfate de).	367	Ichtyocolle.	159
		Indigo.	241
Décantation.	487	Ipécacuanha.	249
Décrépitation.	488	Iode.	245
Dessiccation.	488	Iodure de potassium.	247
Dextrine.	494		
Distillation.	494	Jaune de Cologne.	133
Eau.	141	Kupfernickel.	259
Eau-de-vie.	158		
Eau régale.	497	Lac Dye.	251
Ebullioscope.	428	Lactodensimètre.	259
Efflorescence.	498	Lactobutyromètre.	262
Eleoptènes.	254	Laque.	214

	Pages		Pages
Lait	252	Poivre	527
— concentré	266	Porphyrisation	561
Laiton	266	Potasse	329
Lévigation	499	Potasse (bicarbonate de)	77
Limonite	82	— (carbonate de)	529
Liquueur de Fehling	261	— (chlorate de)	122
Litharge	268	— (chromate de)	154
		— (sulfate de)	332
Magnésie calcinée	269	Potassium (iodure de)	247
Magnésie (carbonate de)	110	Poudre à canon	555
— (sulfate de)	369	Pyrites de cuivre	297
Maillechort	278	Pyrolusite	270
Manganèse	270		
— (oxyde de)	271	Quinine (sulfate de)	558
Manganite	270	Quinquinas	542
Marsh (appareil de)	12		
Mercure	274	Réactifs	501
— doux	276	Résine	549
— (protochlorure de)	276	Rhubarbe	549
— (bichlorure de)	277	Rocou	551
— (sulfure de)	416		
Métal blanc	278	Saccharimétrie	581
— des cloches	102	Safran	552
Miel	280	Safre	555
Minium	298	Salpêtre	503
Musc	299	Savon	555
Myrobalans	302	— amygdalin	561
Myrrhe	303	— animal	561
		Sel de Saturne	1
Neutralisation	499	Sel de Perse	99
Nickel (arséniure de)	259	Sels	501
Nickeline	259	Sesquicarbonate d'ammoniaque	108
Nitrate de soude	305	Smalt	361
Noix de galle	304	Sodium (chlorure de)	127
		Soude (azotate de)	305
Opium	305	— (bicarbonate de)	78
Or	311	— (carbonate de)	115
Os (analyse des)	170	Soufre	362
Oxalate de potasse (bi)	86	Sous-carbonate d'ammoniaque	108
		Speiss	365
Pain	514	Stéaroptène	234
Papiers colorés	89	Stibine	570
Papier réactif	500	Sublimation	501
Pierre à chaux	521	Sublimé corrosif	277
Piment de Cayenne	324	Succin	366
Platine (minerais de)	325	Succinate d'ammoniaque	366
Plomb (acétate de)	1	Sucré	372
— (carbonate de)	111	Sulfate de zinc	457
— (chromate de)	120	Sulfure de cuivre	297
— (sulfure de)	198	Superphosphates	365
— (sucré de)	1	Systèmes cristallins	484
Poids spécifique	500		

	Pages		Pages
Tartrate d'antimoine et de potasse.	401	Verre.	418
Thé.	402	Vin	425
Tinkal.	99	Vinaigre.	447
Tissus	412	Voull' (appareil de).	502
Vanille.	414	Zinc.	451
Vermillon.	416		

MANUEL COMMERCIAL

D'ANALYSE CHIMIQUE

ACÉTATE DE PLOMB

SUCRE DE PLOMB, SEL DE SATURNE

Syn. anglais, Sugar of lead.
— allemand, Bleizucker.

L'acétate de plomb est employé dans différentes branches de l'industrie, surtout pour la préparation de l'acétate d'alumine dans les fabriques de toiles peintes, ce qui en fait un article de commerce important. Ce sel se rencontre généralement en morceaux blancs, circulaires, cristallins, d'une saveur douce et astringente, il est vénéneux, efflorescent. Cent parties d'eau à 15° en dissolvent cinquante-neuf parties. Il est soluble dans huit parties d'alcool. La solution aqueuse est en partie décomposée par l'acide carbonique de l'air. Il se précipite du carbonate de plomb et une certaine quantité d'acide acétique est mise en liberté, ce qui empêche une décomposition plus complète.

L'acétate de plomb du commerce contient quelquefois de l'*acétate de chaux*; on peut en reconnaître la présence en dissolvant une portion de l'échantillon dans l'eau. On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers la solution afin de précipiter la totalité du plomb à l'état de sulfure noir. On filtre et on essaye la liqueur filtrée avec une solution d'oxalate d'ammoniaque, qui produira un précipité d'oxalate de chaux. On chauffe le liquide et on le laisse reposer jusqu'à ce que tout le précipité se soit bien rassemblé au fond du vase. On le recueille alors sur un filtre, on le lave, on le sèche, on le chauffe doucement et on le

traite ensuite par un excès d'acide sulfurique qui le convertit en sulfate de chaux.

68 grammes de sulfate de chaux représentent 28 grammes de chaux et par conséquent 79 grammes d'acétate de chaux.

Si après avoir saturé par l'ammoniaque la liqueur filtrée, celle-ci devient bleue, cette coloration est due à la présence du *cuivre*; si elle reste incolore et que par l'addition de sulfhydrate d'ammoniaque elle devienne noire, cela est dû à la présence du *fer*. Cependant la proportion de ces impuretés est généralement très faible.

ACÉTATE DE SOUDE

Syn. anglais, Acetate of sodium.
— allemand, Essigsauers natron.

Ce sel est important comme étant la principale source de laquelle l'acide acétique est obtenu dans l'industrie par divers procédés. Il est quelquefois souillé par du *sulfate de soude* et par du *chlorure de sodium* ou de *potassium*.

Pour découvrir le premier on dissout une quantité connue de sel dans l'eau. On acidifie la solution par l'acide chlorhydrique, et on ajoute alors une solution de chlorure de baryum; la formation d'un précipité blanc (sulfate de baryte) indique la présence de l'acide sulfurique; on le recueille sur un filtre, on le lave, on le sèche, on le calcine et on le pèse. 100 grammes de sulfate de baryte = 54,54 d'acide sulfurique = 61 de sulfate de soude.

La présence du chlorure de sodium peut être décelée par l'addition de quelques gouttes d'acide nitrique à une solution d'une quantité connue d'acétate de soude. On chauffe la solution, on ajoute alors une solution de nitrate d'argent et on agite bien. S'il y a un précipité, on le laisse déposer et on le recueille alors sur un petit filtre; on le lave, on le sèche dans une capsule de porcelaine et on le chauffe jusqu'à ce qu'il entre en fusion, puis on le pèse. 100 grammes de chlorure d'argent = 24,74 de chlore = 40,8 de chlorure de sodium.

L'acétate de soude pur est blanc et neutre aux réactifs; il se dissout dans 2,86 parties d'eau froide et 5 parties d'alcool.

ACIDE ANTIMONIEUX OU TRIOXYDE D'ANTIMOINE

Syn. anglais, Antimonious acid. Antimony trioxide.
— allemand, Spiessglanz trioxyd.

Il s'obtient en chauffant du trisulfure d'antimoine avec de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à ce que l'hydrogène sulfuré cesse de se dégager. La solution de trichlorure ainsi obtenue est décomposée par ébullition avec du carbonate de soude.

Quand il est sec, c'est une poudre blanc grisâtre qui devient jaune par la chaleur. Entré en fusion il donne un liquide jaunâtre qui par refroidissement se solidifie en une masse blanche cristalline. A une plus haute température il se sublime en vase clos. Quand on le chauffe à l'air, il se convertit partiellement en acide antimonique.

L'acide antimonieux se dissout dans l'eau mais en très faible proportion. Il est plus soluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Il est insoluble dans l'acide nitrique ordinaire, mais se dissout à froid dans l'acide azotique fumant. La solution laisse déposer des paillettes nacrées de nitrate. La solution dans l'acide chlorhydrique concentré se trouble lorsqu'on y ajoute de l'eau. Il se dissout dans une solution bouillante d'acide tartrique, et très facilement dans une solution de tartrate acide de potasse (crème de tartre) en formant du tartrate d'antimoine et de potasse (émétique ou tartre stibié).

ACIDE ARSÉNIEUX

Syn. anglais, Arsenious acid, ou white arsenic.
— allemand, Weisser Arsenik.

La substance habituellement connue sous le nom d'arsenic est de l'acide arsénieux. C'est une substance blanche, nacrée, opaque ou vitreuse, compacte, brillante, complètement volatilisable par la chaleur, mais n'émettant pas d'odeur alliacée, à moins toutefois qu'on ne la chauffe au contact de charbon ou de matière organique susceptible de la réduire à l'état d'arsenic métallique.

L'odeur alliacée n'appartient qu'aux vapeurs d'arsenic métallique. L'acide arsénieux pulvérisé est blanc; cet acide est excessivement vénéneux; son meilleur dissolvant est l'acide chlorhydrique; mais il est aussi un peu soluble dans l'eau. Des solutions d'alcalis ou de carbonates alcalins dissolvent également l'acide arsénieux.

L'acide arsénieux du commerce pulvérisé est quelquefois

falsifié avec du sable blanc, de la chaux, du sulfate de chaux ou de baryte; mais ces impuretés sont très facilement décelées et leur proportion connue; car l'acide arsénieux étant entièrement volatilisable par la chaleur, il suffit d'exposer un poids donné de la substance à une chaleur suffisante dans un creuset; tout l'acide arsénieux sera volatilisé, tandis que les impuretés désignées plus haut resteront comme résidu fixe et pourront être pesées après le refroidissement. La volatilisation de l'acide arsénieux dans l'expérience ci-dessus doit avoir lieu sous la hotte d'une bonne cheminée, car ses vapeurs sont très dangereuses à respirer.

ACIDE AZOTIQUE

Syn. anglais, Nitric acid.
— allemand, Salpetersaeure.

L'acide azotique est un composé d'azote et d'oxygène; le plus concentré contient 14 p. 100 d'eau, et sa densité diminue à mesure qu'on le dilue.

La densité de l'acide du commerce est en général de 1,51, mais on en rencontre quelquefois d'une densité de 1,513. Dans ce cas il contient 85,7 d'acide réel; à cet état, c'est un liquide incolore d'une odeur forte, désagréable et suffocante; sa saveur est excessivement acide et corrosive; il émet à l'air des vapeurs jaunâtres irritantes; mais quand il est dilué il n'en émet pas. Il détruit rapidement les matières organiques et les tache en jaune. L'acide concentré du commerce a généralement une couleur jaunâtre. Quand on est certain de la pureté de l'acide on peut en déterminer la force en prenant sa densité.

La densité de l'acide azotique est quelquefois artificiellement augmentée en y dissolvant du nitrate de potasse; on reconnaît facilement cette falsification en faisant évaporer l'acide; le nitrate de potasse ajouté restera comme résidu.

Le meilleur moyen pour connaître la valeur réelle de l'acide azotique est de déterminer son pouvoir saturant comme nous l'avons indiqué à l'article *Acidimétrie*.

L'acide azotique du commerce est fréquemment souillé d'*acide sulfurique* et *chlorhydrique* ou bien encore de *chlore* et de *chlorure*.

‡ La table suivante, par le Dr Ure, montre les quantités d'acide correspondant aux produits de différentes densités :

DENSITÉ.	ACIDE liquide dans 100 parties.	ACIDE anhydre dans 100 parties.	DENSITÉ.	ACIDE liquide dans 100 parties.	ACIDE anhydre dans 100 parties.
1,5000	100	79,700	1,2947	50	39,850
1,4980	99	78,903	1,2887	49	39,053
1,4960	98	78,106	1,2826	48	38,256
1,4940	97	77,309	1,2765	47	37,459
1,4010	96	76,512	1,2705	46	36,662
1,4880	95	75,715	1,2644	45	35,865
1,4850	94	74,918	1,2583	44	35,068
1,4820	93	74,121	1,2523	43	34,271
1,4790	92	73,324	1,2462	42	33,474
1,4760	91	72,527	1,2402	41	32,677
1,4730	90	71,730	1,2341	40	31,880
1,4700	89	70,933	1,2281	39	31,083
1,4670	88	70,136	1,2221	38	30,286
1,4640	87	69,339	1,2161	37	29,489
1,4600	86	68,542	1,2101	36	28,692
1,4570	85	67,745	1,2041	35	27,895
1,4530	84	66,948	1,1981	34	27,098
1,4500	83	66,151	1,1921	33	26,301
1,4460	82	65,354	1,1861	32	25,504
1,4424	81	64,557	1,1801	31	24,707
1,4385	80	63,760	1,1741	30	23,910
1,4346	79	62,963	1,1681	29	23,113
1,4306	78	62,166	1,1621	28	22,316
1,4269	77	61,369	1,1561	27	21,519
1,4228	76	60,572	1,1501	26	20,722
1,4189	75	59,775	1,1441	25	19,925
1,4147	74	58,978	1,1381	24	19,128
1,4107	73	58,181	1,1321	23	18,331
1,4065	72	57,384	1,1261	22	17,534
1,4023	71	56,587	1,1201	21	16,737
1,3978	70	55,790	1,1141	20	15,940
1,3945	69	54,993	1,1081	19	15,143
1,3882	68	54,196	1,0993	18	14,346
1,3833	67	53,399	1,0935	17	13,549
1,3783	66	52,602	1,0878	16	12,752
1,3732	65	51,805	1,0821	15	11,955
1,3681	64	51,008	1,0764	14	11,158
1,3630	63	50,211	1,0708	13	10,361
1,3579	62	49,414	1,0651	12	9,564
1,3529	61	48,617	1,0595	11	8,767
1,3477	60	47,820	1,0540	10	7,970
1,3427	59	47,023	1,0485	9	7,173
1,3376	58	46,226	1,0430	8	6,376
1,3323	57	45,429	1,0375	7	5,579
1,3270	56	44,632	1,0320	6	4,782
1,3216	55	43,835	1,0267	5	3,985
1,3163	54	43,038	1,0212	4	3,188
1,3110	53	42,241	1,0159	3	2,391
1,3056	52	41,444	1,0106	2	1,594
1,3001	51	40,647	1,0053	1	0,797

On reconnaît la présence de l'acide sulfurique en faisant évaporer environ 60 grammes de l'acide dans une capsule de

platine, jusqu'à ce qu'il soit réduit à environ 7 grammes, puis on y ajoute une solution de nitrate de baryte. S'il se produit un précipité blanc insoluble dans l'eau, dans les acides et dans l'ammoniaque, ce précipité est du sulfate de baryte qui indique la présence de l'acide sulfurique.

Si le précipité est en quantité un peu considérable, on fait bouillir la liqueur acide qui le contient et au sein de laquelle il s'est produit; puis on le laisse déposer, on filtre, on lave, on sèche, on calcine et on pèse. 117 grammes de sulfate de baryte représentent 40 d'acide sulfurique anhydre, ou chaque gramme de sulfate de baryte représente 0,54568 d'acide sulfurique anhydre.

Pour reconnaître la présence du chlore, des chlorures et de l'acide chlorhydrique on dilue l'acide azotique avec de l'eau pure et on ajoute une solution de nitrate d'argent. S'il se produit un précipité blanc cailleboté ou un trouble opalescent insoluble dans l'acide azotique mais qui disparaît immédiatement en y versant un excès d'ammoniaque et reparait par l'addition d'un excès d'acide, ce précipité est du chlorure d'argent; dans ce cas on chauffe modérément la liqueur acide pour provoquer le dépôt du précipité, on recueille ce dernier sur un filtre le plus petit possible, on lave et on dessèche soigneusement. On l'introduit alors dans un creuset de porcelaine taré; on détache avec précaution et le plus complètement possible le précipité du filtre, qu'on brûle sur le couvercle du creuset, et on ajoute les cendres au précipité. On fait fondre alors la masse et on pèse après refroidissement. 145 de chlorure d'argent représentent 55,5 de chlore ou 56,5 d'acide chlorhydrique, ou bien chaque gramme de chlorure d'argent fondu représente 0,24729 de chlore ou 0,25427 d'acide chlorhydrique.

Avant de faire l'essai, il ne faut pas oublier de diluer l'acide avec trois ou quatre fois son volume d'eau distillée, car autrement il se produirait un précipité de nitrate de baryte ou de nitrate d'argent, qui pourrait faire croire à la présence de l'acide sulfurique ou du chlore. Ces précipités, cependant disparaissent immédiatement dès qu'on y ajoute de l'eau.

Un procédé fort simple peut mettre en évidence la présence du chlore dans l'acide azotique, il suffit de mettre dans le liquide une feuille d'or qui se dissout à chaud en produisant du chlore par suite de la formation d'eau régale.

Quand l'acide nitrique contient des substances fixes, on en reconnaît facilement la présence en faisant évaporer une petite quantité de l'acide dans un verre de montre ou dans une petite capsule; dans ce cas il reste un résidu fixe. L'acide nitrique pur est entièrement volatilisable par la chaleur.

On peut toujours facilement purifier l'acide nitrique impur en y ajoutant une quantité suffisante d'azotate d'argent pour précipiter le chlore et l'acide sulfurique; on sépare par décantation le liquide du précipité produit, et on le distille dans une cornue de verre munie d'un récipient également de verre et en prenant soin de n'employer ni cuir, ni liège. Si cette opération est faite avec soin et en chauffant modérément, l'acide qui distille est parfaitement incolore.

ACIDE BENZOÏQUE

Syn. anglais, Benzoic acid (flowers of benzoïn).
— allemand, Benzoesäure.

L'acide benzoïque pur est blanc, mais il a souvent une teinte brune, due à la présence d'une certaine quantité de résine, qui s'y trouve parfois en proportion considérable.

L'acide benzoïque pur est inodore, mais le plus souvent il possède une légère odeur d'encens ou de vanille, surtout quand il a été obtenu par sublimation, ce qui est le cas le plus ordinaire.

Il doit se volatiliser complètement par la chaleur et se dissoudre entièrement dans l'alcool et dans l'eau bouillante; mais cette dernière solution se prend par refroidissement en une masse solide, parce que l'acide n'est que très peu soluble dans l'eau froide.

L'acide benzoïque est aussi soluble dans une solution de potasse et dans l'eau de chaux. Il peut être immédiatement précipité de ces solutions par l'acide chlorhydrique. Ces réactions sont particulières à l'acide benzoïque et permettent de séparer facilement les impuretés ou les mélanges quelconques qui peuvent souiller cette substance.

Quand l'acide benzoïque contient de la résine, il exhale souvent une odeur d'acide prussique par ébullition avec l'acide nitrique, et l'acide benzoïque qui cristallise par refroidissement est doué d'une saveur amère, au lieu d'une saveur faiblement acide.

ACIDE BORIQUE

Syn. anglais, Boracic acid.
— allemand, Borsäure.

L'acide borique se trouve en dissolution dans divers petits lacs boueux de la Toscane, appelés *lagoni*, au milieu desquels s'ouvrent de petits cratères, appelés *suffioni*, qui dégagent des vapeurs aqueuses chargées d'acide borique,

de borate et de sulfate d'ammoniaque, de fer et d'autres sels, tels que le montre l'analyse de l'acide borique de Toscane par Payen, que nous reproduisons ici :

Acide borique cristallisé pur de.	74	à	84
Sulfate de magnésie.	}	14,0	à 8,0
— d'ammoniaque.			
— de chaux.			
Chlorure de fer.	}	25	à 125
Alun.			
Argile, sable, soufre.	7	»	à 575
Eau hygroscopique dégagée à 35 degrés.			
Matières organiques azotées :	}	25	à 1
Sel ammoniac.			
Acide chlorhydrique.			
Hydrogène sulfuré.			
TOTAL.	100		100

D'après les analyses précitées l'acide borique de Toscane contient donc de 16 à 26 p. 100 de substances étrangères.

On trouve aussi l'acide borique dans la nature en combinaison avec la soude (borax ou tinkal), avec la magnésie (boracite) et avec la silice et la chaux (borosilicate de chaux.)

Le meilleur moyen de doser l'acide borique consiste à le combiner avec une base, la soude, par exemple et à décomposer ensuite le borate ainsi formé par addition d'acide sulfurique exactement comme pour l'analyse du borax. décrite à l'article *Borax*.

ACIDE CHLORHYDRIQUE

Syn. anglais, Muriatic acid.

— allemand, Kochsalzsäure, Salzsäure.

L'acide chlorhydrique est une combinaison de l'hydrogène et du chlore ; c'est un gaz produit par l'action de l'acide sulfurique sur le sel ordinaire, lequel gaz condensé dans l'eau constitue l'acide chlorhydrique ou muriatique liquide du commerce.

C'est un liquide de couleur jaune, de densité 1,16 à 1,17. d'une odeur piquante et suffocante, très acide et émettant à l'air des fumées blanches, surtout si l'air est humide ; il est complètement volatilisé par la chaleur, quand il est pur, il est parfaitement incolore.

Comme la densité de l'acide chlorhydrique est quelquefois augmentée artificiellement par l'addition frauduleuse de cer-

tains sels, la densité n'est pas un caractère certain de sa pureté ou de sa force, à moins que l'acide ne soit connu comme pur. La présence de sels fixes, cependant, peut être rapidement mise en évidence en évaporant à siccité une certaine quantité de l'acide à essayer, qui laissera les sels sous forme de résidu; on détermine la proportion relative de ces derniers en les pesant.

On connaît exactement la proportion d'acide réel contenu dans un échantillon donné en en déterminant le pouvoir saturant. La manière de procéder est décrite à l'article *Acidimétrie*, c'est-à-dire qu'on emploie une liqueur titrée d'ammoniaque ou de carbonate de soude ou bien on détermine la quantité de carbonate de chaux nécessaire pour saturer l'acide. Pour ce dernier procédé, on peut opérer de la manière suivante :

On prend un poids donné de l'acide à essayer, 10 grammes par exemple. On les verse dans un vase de verre un peu large et on les dilue de 2 ou 5 fois leur poids d'eau; on prend ensuite un morceau de marbre blanc, plus que suffisant pour saturer l'acide, on le pèse soigneusement et on l'immerge dans l'acide dilué. Il se produit aussitôt une effervescence; on laisse le morceau de marbre dans l'acide jusqu'à ce qu'elle ait complètement cessé. On retire alors le morceau de marbre, on le lave, on le sèche et on le pèse de nouveau. La différence du poids indique naturellement la quantité dissoute. Maintenant, puisque 57 grammes d'acide chlorhydrique pur peuvent saturer 50 de carbonate de chaux (marbre), il est clair que si les 10 grammes d'acide chlorhydrique à essayer ont dissous, par exemple, 4,5 de carbonate de chaux, l'acide contenait 55,5 p. 100 d'acide réel ou 84 p. 100 d'acide chlorhydrique, de densité 1,20. Cet acide aurait une densité de 1,17.

Quand cependant l'acide est connu pour être pur, ce qu'on reconnaît de la manière décrite plus loin, sa force peut être déterminée par sa densité. Dans ce but nous reproduirons ici le tableau dressé par le D^r Ure.

ACIDE à 1,20 p. 100	DENSITÉ.	CHLORE.	GAZ chlorhy- drique.	ACIDE à 1,20 p. 100.	DENSITÉ.	CHLORE.	ACIDE chlorhy- drique.
100	1,2000	39,675	40,777	94	1,1893	37,296	38,330
99	1,1982	39,278	40,369	93	1,1875	36,900	37,923
98	1,1964	38,882	39,961	92	1,1857	36,503	37,516
97	1,1946	38,485	39,554	91	1,1846	36,107	37,108
96	1,1928	38,089	39,146	90	1,1822	35,707	36,700
95	1,1910	37,692	38,738	89	1,1802	35,310	36,292

ACIDE à 1, 20 p. 100.	DENSITÉ.	CHLORE.	ACIDE chlorhy- drique.	ACIDE à 1, 20 p. 100.	DENSITÉ.	CHLORE.	ACIDE chlorhy- drique.
88	1,1782	34,913	35,884	44	1,0879	17,457	17,941
87	1,1762	34,517	35,476	43	1,0859	17,060	17,534
86	1,1741	34,121	35,068	42	1,0838	16,664	17,126
85	1,1721	33,724	34,660	41	1,0818	16,267	16,718
84	1,1701	33,328	34,252	40	1,0798	15,870	16,310
83	1,1681	32,931	33,845	39	1,0778	15,474	15,902
82	1,1661	32,535	33,437	38	1,0758	15,077	15,494
81	1,1641	32,136	33,029	37	1,0738	14,680	15,087
80	1,1620	31,746	32,621	36	1,0718	14,284	14,679
79	1,1599	31,343	32,213	35	1,0697	13,887	14,271
78	1,1578	30,946	31,805	34	1,0677	13,490	13,863
77	1,1557	30,550	31,398	33	1,0657	13,094	13,456
76	1,1536	30,153	30,990	32	1,0637	12,697	13,049
75	1,1515	29,757	30,582	31	1,0617	12,300	12,641
74	1,1494	29,361	30,174	30	1,0597	11,903	12,233
73	1,1473	28,964	29,767	29	1,0577	11,506	11,825
72	1,1452	28,567	29,359	28	1,0557	11,109	11,418
71	1,1431	28,171	28,951	27	1,0537	10,712	11,010
70	1,1410	27,772	28,544	26	1,0517	10,316	10,602
69	1,1389	27,376	28,136	25	1,0497	9,919	10,194
68	1,1369	26,973	27,728	24	1,0477	9,522	9,786
67	1,1349	26,583	27,321	23	1,0457	9,126	9,379
66	1,1328	26,186	26,913	22	1,0437	8,729	8,971
65	1,1308	25,789	26,505	21	1,0417	8,332	8,563
64	1,1287	25,392	26,098	20	1,0397	7,935	8,155
63	1,1267	24,996	25,690	19	1,0377	7,538	7,747
62	1,1247	24,599	25,282	18	1,0357	7,141	7,340
61	1,1226	24,202	24,874	17	1,0337	6,745	6,932
60	1,1206	23,805	24,466	16	1,0318	6,348	6,524
59	1,1185	23,408	24,058	15	1,0298	5,951	6,916
58	1,1164	23,012	23,650	14	1,0279	5,554	5,709
57	1,1143	22,615	23,242	13	1,0259	5,158	5,301
56	1,1123	22,218	22,834	12	1,0239	4,762	4,893
55	1,1102	21,822	22,426	11	1,0220	4,365	4,486
54	1,1082	21,425	22,019	10	1,0200	3,968	4,078
53	1,1061	21,028	21,611	9	1,0180	3,571	3,670
52	1,1041	20,632	21,203	8	1,0160	3,174	3,262
51	1,1020	20,235	20,796	7	1,0140	2,778	2,854
50	1,1000	19,837	20,388	6	1,0120	2,381	2,447
49	1,0980	19,440	19,980	5	1,0100	1,984	2,039
48	1,0960	19,044	19,572	4	1,0080	1,588	1,631
47	1,0939	18,647	19,165	3	1,0060	1,191	1,224
46	1,0919	18,250	18,757	2	1,0040	0,795	0,816
45	1,0899	17,854	18,349	1	1,0020	0,397	0,408

L'acide chlorhydrique du commerce est quelquefois falsifié, mais il est de plus généralement souillé par différentes substances dont il est souvent important de reconnaître la présence. Ainsi il contient ordinairement tous les sels qui existent dans l'eau qui a servi à condenser le gaz; il contient aussi de l'*acide sulfurique* en plus ou moins grande quantité, du *perchlorure de fer* et quelquefois un peu d'*acide arsé-*

nieux ou *arsénique*, de l'*acide nitrique* et du *chlore libre*.

La présence de l'*acide sulfureux* est due à l'action de l'acide sulfurique sur les matières organiques contenues dans le sel marin employé à la fabrication de l'acide chlorhydrique. L'acide sulfureux peut provenir aussi du bisulfate de soude, produit par l'action de l'acide sulfurique. Ce sel étant décomposé par la chaleur à laquelle on soumet la cornue, surtout vers la fin de l'opération, est transformé en sulfate neutre de soude, acide sulfureux, oxygène et acide sulfurique anhydre.

La présence de l'acide sulfureux est mise en évidence en diluant dans l'eau une petite quantité de l'acide chlorhydrique, et en y ajoutant un excès de chlorure de baryum, afin de précipiter l'acide sulfurique qui peut exister dans l'acide; on filtre, on ajoute de l'acide nitrique à la liqueur filtrée et on fait bouillir. L'acide sulfureux qui se trouve dans la liqueur, étant oxydé par l'acide nitrique, se trouve transformé en acide sulfurique, qui en se combinant avec l'excès de chlorure de baryum restant dans la liqueur produit de nouveau un précipité blanc de sulfate de baryte; on sépare ce précipité par filtration, on le lave, on le sèche et on le calcine. De son poids on déduit la quantité d'acide sulfureux. 117 de sulfate de baryte représentent 52 d'acide sulfureux. Si la proportion d'acide sulfureux est considérable on peut le reconnaître à son odeur (celle du soufre qui brûle).

La présence de l'*acide sulfureux* dans l'acide chlorhydrique peut aussi être mise en évidence au moyen d'une solution de permanganate de potasse. A cet-effet on dilue l'acide à essayer avec de l'eau et on y ajoute quelques gouttes d'une solution de permanganate de potasse. S'il y a de l'acide sulfureux, la couleur du permanganate est complètement détruite; dans le cas contraire la solution conserve pendant un certain temps une belle couleur rouge violet. D'après *MM. Fordos et Gelis* on peut découvrir de la manière suivante des traces d'acide sulfureux dans l'acide chlorhydrique.

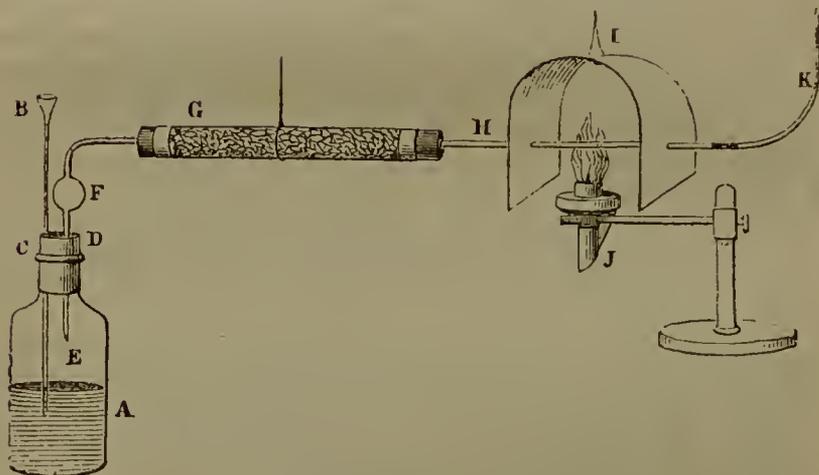
On dissout un peu de zinc dans l'acide à essayer et on fait passer le gaz hydrogène qui se dégage à travers une solution de sous-acétate de plomb, ou mieux encore à travers une solution d'oxyde de plomb dans de la potasse caustique; il se produit un précipité noir de sulfure de plomb.

On reconnaît facilement la présence du *perchlorure de fer* en sursaturant l'acide chlorhydrique à essayer avec de l'ammoniaque, qui précipite le peroxyde de fer sous forme de flocons brun rougeâtre, soit immédiatement, soit au bout d'un peu de temps, si le peroxyde de fer se trouve en petite quantité.

Cependant s'il n'y avait que des traces de fer, il serait préférable de sursaturer l'acide avec l'ammoniaque, puis d'y ajouter du sulfhydate d'ammoniaque, qui précipite le fer à l'état de sulfure noir. La couleur jaune de l'acide du commerce est généralement, quoique pas toujours, due à la présence du fer; mais elle peut aussi provenir de matières organiques, par exemple, du lut qui sert à fermer les bonbonnes contenant l'acide et dont quelques fragments y sont accidentellement tombés. La présence des matières organiques est rapidement décelée en faisant évaporer quelques gouttes de l'acide; il reste un résidu charbonneux.

Si l'acide chlorhydrique contient de l'acide arsénieux, on le reconnaît à l'aide de l'appareil de Marsh (fig. 1).

Fig. 1.



Appareil de Marsh. — Cet appareil est basé sur la propriété que possède l'hydrogène naissant de se combiner à l'arsenic pour former de l'hydrogène arsénié, duquel on peut ensuite retirer l'arsenic. L'appareil représenté dans la figure 1 est une modification de l'appareil primitif de Marsh. Il a sur ce dernier l'avantage d'éviter plusieurs causes d'erreur et coûte bien moins cher, car il peut être construit immédiatement avec les flacons et les tubes qu'on trouve toujours dans les laboratoires. A est un flacon dans lequel la solution acide à essayer est placée avec des morceaux de zinc pur. B est un tube de verre à entonnoir qui passe à travers le bouchon C et qui plonge dans le liquide à essayer. C est un bouchon percé de deux trous pour l'introduction du tube de verre B et du tube D. D est un tube de verre taillé en biseau à l'extrémité E et dans lequel une

boule de verre F a été soufflée pour empêcher que l'eau ne s'échappe avec le gaz et pour qu'elle puisse se condenser plus facilement et retomber dans le flacon A, G tube plus large, rempli d'amiante ou de coton non tassé, dans le but de tamiser le gaz qui passe à travers et d'empêcher ainsi des particules de zinc ou d'autres métaux d'être entraînées par le gaz. H tube de verre peu fusible inséré dans le tube G et au travers duquel passe le gaz; il est étiré en pointe en K, où l'on enflamme le gaz. I est une feuille de cuivre à travers laquelle le tube H passe et qui a pour but : 1° de supporter le tube et de l'empêcher de plier sous l'action de la chaleur de la lampe à alcool J; 2° de réfléchir la chaleur de la lampe sur cette partie du tube; 3° de protéger contre la chaleur et de maintenir froide la portion du tube qui se trouve en dehors de la feuille métallique.

L'appareil étant ainsi disposé et les morceaux de zinc pur placés dans la bouteille A, on verse de l'eau en quantité suffisante pour recouvrir l'extrémité du tube à l'entonnoir B, puis on introduit l'acide chlorhydrique à essayer. L'hydrogène se dégage; on le laisse s'échapper pendant quelque temps jusqu'à ce que tout l'appareil en soit rempli. On l'enflamme alors à l'extrémité K et on introduit dans la flamme une lame de verre, de porcelaine ou de mica. Si le zinc est pur il ne se déposera pas de taches sur la lame. Comme le zinc employé ne doit pas contenir d'arsenic, M. *Michelet* a proposé la méthode suivante de purification :

On fond du zinc du commerce et, quand il est très chaud, on le verse dans un seau profond rempli d'eau; on recueille la grenaille de zinc ainsi obtenue, et s'il n'est pas en morceaux suffisamment petits, on brise les plus gros dans un mortier et on les place par couches alternatives avec un quart de leur poids de salpêtre dans un creuset de Hesse, en ayant soin de commencer par une couche de salpêtre et de finir par une couche de zinc. On chauffe alors le creuset et quand la déflagration et la fusion ont eu lieu, on enlève les scories et on coule le zinc dans une lingotière; le zinc ainsi préparé est parfaitement pur.

Remarque. — Il est nécessaire d'attendre quelque temps avant d'enflammer le gaz à l'extrémité K, afin que l'appareil ne contienne que de l'hydrogène; car s'il restait de l'air atmosphérique une explosion aurait lieu, l'appareil serait brisé.

Après s'être ainsi assuré que le zinc et les autres substances employées sont pures, on introduit dans le flacon A par l'entonnoir B l'acide chlorhydrique préalablement dilué de façon à ce qu'il ne soit pas trop acide.

On enflamme alors le gaz en K. Si l'hydrogène est pur,

il brûle avec la flamme particulière à ce gaz; s'il y a de l'arsenic, la flamme est blanchâtre.

Si on maintient dans la flamme une lame de verre, de porcelaine ou de mica, et que cette lame ne soit pas tachée, c'est un signe que l'hydrogène qui se dégage est pur; mais si au contraire il se forme sur la lame un dépôt de couleur blanche ou brune, c'est un indice de la présence d'arsenic métallique, d'acide arsénieux ou d'oxyde d'antimoine. Ces substances peuvent s'y trouver en même temps.

Pour caractériser l'arsenic on chauffe le tube H à l'aide de la lampe à alcool; le gaz ainsi exposé à une chaleur rouge se décompose et le métal de l'hydrogène arsénié est réduit.

Si le métal réduit par la chaleur se dépose dans le tube à une certaine distance au delà du point chauffé et si en chauffant cette partie du tube où se trouve le dépôt ce dernier se volatilise pour se condenser dans la portion du tube restée froide, on peut être certain alors que l'acide chlorhydrique examiné renferme de l'arsenic.

Quand l'acide chlorhydrique contient de l'*arsenic*, on ne doit jamais laisser l'hydrogène arsénié se dégager dans le laboratoire, mais sous la hotte d'une bonne cheminée, et on doit avoir grand soin de n'en pas respirer, car c'est un gaz très délétère.

Si l'acide chlorhydrique contient de l'*acide nitrique*, on reconnaît la présence de ce dernier en ajoutant une feuille d'or qui se dissout. On peut encore reconnaître la présence de cet acide à l'aide du protosulfate de fer, et cela de la façon suivante: à l'acide à essayer on ajoute un quart de son poids d'acide sulfurique concentré et lorsque le tout est refroidi on laisse tomber dans le liquide un cristal de protosulfate de fer; s'il y a de l'acide nitrique la portion du liquide qui est en contact immédiat avec le cristal prend une teinte rose ou brune.

La présence du *chlore libre* dans l'acide chlorhydrique est décelée par l'addition de quelques gouttes d'une solution de sulfate d'indigo qui est décolorée. Le chlore libre possède une odeur caractéristique.

Quand l'acide chlorhydrique contient de l'*acide sulfureux* on l'en débarrasse en y ajoutant une petite quantité de peroxyde de manganèse très finement pulvérisée et en agitant le tout; il se dégage ainsi une certaine quantité de chlore qui transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique. En distillant soigneusement, l'acide chlorhydrique passe, laissant l'acide sulfurique dans la cornue. Si on voulait se débarrasser de la petite quantité de chlore contenue dans l'acide chlorhydrique, on y arriverait en chauffant modéré-

ment l'acide et en mettant de côté les premières portions qui passent à la distillation, et cela aussi longtemps que la solution de sulfate d'indigo serait décolorée.

Le perchlorure de fer peut être éliminé par distillation ; dans ce cas il reste dans la cornue.

Si l'acide chlorhydrique contient de l'acide arsénieux ou arsénique, on s'en débarrasse en redistillant l'acide avec une petite quantité de sulfate de baryum ; 3 ou 4 millièmes de cette dernière substance suffisent généralement pour convertir les acides arsénieux ou arsénique en sulfure d'arsenic qui reste dans la cornue. On peut faire cette addition immédiatement après celle du peroxyde de manganèse indiquée plus haut. Les acides arsénieux et arsénique peuvent aussi être complètement séparés de l'acide chlorhydrique en faisant digérer ce dernier sur de la limaille de cuivre, en décantant et en distillant l'acide.

ACIDE CITRIQUE

Syn. anglais, Citric acid.

— allemand, Citronensaure.

L'acide citrique est incolore ; il cristallise en prismes rhomboédriques, très solubles dans l'eau, d'une saveur très acide ; exposé à l'air il ne s'altère pas. On le fabrique maintenant sur une grande échelle pour l'industrie des toiles peintes ; sa densité est 1,034. Exposée à l'air, la solution aqueuse s'altère rapidement.

L'acide citrique est quelquefois falsifié avec l'*acide tartrique*. Dans le but de découvrir cette fraude on dissout habituellement un poids donné dans l'eau et on y ajoute ensuite graduellement une solution d'hydrate ou de carbonate de potasse ; on agite rapidement et il se produit un précipité de bitartrate de potasse. Cependant, si la quantité d'acide tartrique présent est faible, ce réactif peut donner de fausses indications, parce que le bitartrate de potasse est facilement soluble dans un léger excès d'hydrate ou de carbonate de potasse. Par conséquent il est préférable d'employer une solution saturée à froid de chlorure de potassium ou de nitrate de potasse ou bien encore de sulfate neutre de potasse ; un excès de ces réactifs n'empêche pas la précipitation du bitartrate de potasse qui se forme en présence de l'acide tartrique.

On ne doit pas oublier que le bitartrate de potasse est un sel peu soluble, mais non insoluble, et par conséquent il ne faut pas diluer la solution d'acide citrique, sans quoi on s'exposerait à ne pas obtenir de précipité.

Si cependant la solution d'acide citrique était déjà diluée, on pourrait la concentrer par évaporation ou bien, au lieu d'employer les sels de potassium désignés ci-dessus, on pourrait se servir de l'acétate de potasse qui, étant déliquescent, n'a pas besoin d'être dissous à l'avance pour être ajouté à la solution d'acide citrique.

Quelquefois l'acide citrique absorbe l'humidité de l'air ; c'est une preuve qu'il retient un peu de l'acide sulfurique employé à sa préparation. On peut mettre en évidence la présence de ce dernier en dissolvant une certaine quantité de l'acide citrique dans l'eau ; puis on y ajoute une solution de chlorure de baryum qui dans ce cas produit un précipité blanc de sulfate de baryte. Pour débarrasser l'acide citrique de l'acide sulfurique, il suffit de le faire cristalliser à plusieurs reprises.

ACIDE OXALIQUE

Syn. anglais, Acid oxalic.

— allemand, Sauerkleesaeure.

L'acide oxalique est inodore, d'une saveur très acide. Il cristallise en prismes rhomboédriques obliques effervescents et transparents contenant 28 p. 100 d'eau de cristallisation qu'ils perdent dans l'air sec et chaud. Chauffés sur une lame de platine les cristaux fusent d'abord avec une légère crépitation, puis finissent par disparaître complètement, en brûlant avec une flamme bleue.

L'acide oxalique est soluble dans huit parties d'eau froide et dans son poids d'eau bouillante. La solution est excessivement acide, c'est un poison violent. Il ne doit pas se troubler quand on le mélange à l'alcool ; mais quand on le projette dans l'eau de chaux, il doit se produire un abondant précipité blanc, insoluble dans l'acide acétique, mais facilement soluble dans l'acide chlorhydrique. Quand on le chauffe avec l'acide sulfurique concentré, l'acide oxalique se décompose en volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, sans se charbonner ; le dernier gaz brûle avec une flamme bleue.

L'acide brut du commerce laisse généralement une très faible trace de résidu trop insignifiante pour nuire à la qualité de l'acide ou le rendre impropre à ses applications techniques ordinaires.

L'acide oxalique pur doit être complètement soluble dans l'eau et dans l'alcool ; il se volatilise sans résidu fixe sur une lame de platine.

ACIDE SUCCINIQUE

Syn. anglais, Succinic acid.
— allemand, Bernsteinsaeure.

On retire habituellement l'acide succinique de l'ambre, en soumettant cette dernière substance à la distillation sèche. On peut également l'obtenir, en concentrant l'eau mère provenant de l'action de l'acide nitrique sur la cire ou sur l'acide stéarique.

L'acide succinique pur se trouve en paillettes blanches nacrées, inodores, solubles dans l'eau, surtout à chaud; la solution laisse déposer des cristaux par refroidissement. Il est moins soluble dans l'alcool, et presque insoluble dans l'éther. Il fond à 180° et bout à 255°.

L'acide succinique est souvent falsifié à l'aide de l'acide tartrique, de l'acide oxalique, du bisulfate ou du bioxalate de potasse et du sel ammoniac, du carbonate d'ammoniaque, de l'acide borique, du chlorure de sodium et du sucre.

On met en évidence la présence de l'acide tartrique ou de l'acide oxalique en chauffant une certaine quantité de l'acide à essayer; on aura un résidu charbonneux, tandis que l'acide succinique pur, au contraire, se volatilise complètement lorsqu'on le chauffe au rouge sur une lame de platine.

Si à de l'acide succinique pur on ajoute une solution d'un persel de fer, puis un excès d'ammoniaque liquide, il se produira un précipité brun-rougeâtre de peroxyde de fer, tandis que cela n'aura pas lieu s'il se trouve, au moins en quantité suffisante, de l'acide tartrique ou un autre acide organique non volatil. Les persels de fer ne sont pas précipités par l'ammoniaque de leurs solutions contenant un acide organique non volatil.

On reconnaît aussi la présence de l'acide tartrique dans l'acide succinique, en dissolvant une partie de l'échantillon dans l'eau, en saturant l'acide par l'ammoniaque puis en l'essayant avec une solution de chlorure de calcium qui produira un abondant précipité blanc de tartrate de chaux, tandis que, si l'acide est pur, il ne se produira pas de précipité. En présence de l'acide oxalique ou d'un oxalate soluble, le chlorure de calcium donne également un précipité.

On porte au rouge l'acide succinique à essayer; s'il contient du bisulfate ou du bioxalate de potasse, il laissera un résidu, qu'on dissout dans l'eau: pour le caractériser, on divise la solution en deux parties; à l'une de ces portions on ajoute une solution de chlorure de baryum, qui produira un précipité de sulfate de baryte; on recueille ce précipité

sur un filtre, on le lave, on le sèche, on le calcine et on le pèse. A la seconde portion on ajoute une solution de sulfate de chaux; s'il se produit un précipité blanc, c'est de l'oxalate de chaux : on le recueille sur un filtre, on le lave, on le sèche et on le soumet à l'action de la chaleur, qui convertit l'oxalate de chaux en carbonate, et c'est à cet état qu'on le pèse. 117 de sulfate de baryte représentent 146 de bisulfate de potasse (cristallisé); 50 de carbonate de chaux représentent 120 de bioxalate de potasse.

On reconnaît que l'acide contient du carbonate ou du chlorhydrate d'ammoniaque, en triturant une partie du produit avec de la potasse; s'il contient un sel ammoniacal, il se dégage du gaz ammoniac reconnaissable à son odeur, et qu'on rend plus sensible encore en ajoutant un peu d'eau pendant la trituration.

Si la quantité d'ammoniaque qui se dégage est trop faible pour être reconnue à l'odeur, on maintient à la surface du mélange une baguette de verre humectée d'acide chlorhydrique assez concentré, mais non fumant; on observe alors immédiatement des fumées blanches s'il y a de l'ammoniaque.

Pour déceler l'acide borique, on calcine : le résidu donne une coloration verte caractéristique à la flamme de l'alcool.

On reconnaîtra le chlorure de sodium à ce qu'il décrépité sur le charbon incandescent et donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque.

Le sucre communique sa saveur à l'acide succinique; et donne par la chaleur une odeur de caramel.

ACIDE SULFURIQUE

Syn. anglais, Sulfuric acid.
— allemand, Schwefelsaure.

L'acide sulfurique est un liquide pesant, corrosif, extrêmement acide, de consistance oléagineuse; pur, il est incolore et sans odeur.

L'acide sulfurique de Nordhausen, que l'on peut considérer comme une solution d'acide sulfurique anhydre dans l'acide sulfurique ordinaire concentré ou comme une combinaison de 2 équivalents d'acide sulfurique anhydre et de 2 équivalents d'eau, a ordinairement une couleur brune ou brunâtre. L'acide sulfurique ordinaire a fréquemment cette couleur, qui dans les deux acides est probablement due à la présence de substances organiques carbonisées par l'acide. L'acide de Nordhausen émet des fumées à l'air. Il est d'au-

tant plus puissant qu'il contient une grande proportion d'acide anhydre qu'une douce chaleur en sépare.

L'acide sulfurique monohydraté ou ordinaire bruni peut être décoloré en le chauffant doucement, le carbone des substances organiques est alors transformé en acide carbonique.

L'acide sulfurique concentré absorbe rapidement l'humidité de l'air et par là son volume augmente considérablement lorsqu'il y est exposé ; il peut ainsi absorber plusieurs fois son poids d'eau.

La densité de l'acide sulfurique à son maximum de concentration ne dépasse pas 1,84. Lorsque la densité est 1,85, c'est l'indice de la présence de quelque impureté.

Lorsqu'on prend le poids spécifique de l'acide sulfurique on doit soigneusement tenir compte de la température, car la plus légère élévation de température diminue immédiatement la densité. Le Dr Ure fait remarquer que si le thermomètre est retiré de l'acide la température peut s'élever de 8 à 10° à cause de l'acide qui y adhère et qui absorbe l'humidité de l'atmosphère. Si on plonge alors de nouveau le thermomètre dans l'acide, la température de la masse est élevée. On doit donc prendre de grandes précautions. La meilleure méthode de déterminer la valeur d'un acide sulfurique consiste à faire un titrage acidimétrique (voir *Acidimétrie*).

Lorsque l'acide sulfurique ne renferme pas de sulfate métallique on peut déterminer son titre en en prenant un poids donné qu'on étend d'eau, puis on précipite par une solution de chlorure de baryum. Le précipité est lavé, séché et calciné. On déduit du poids de sulfate de baryte obtenu le poids de l'acide pur contenu dans la liqueur à examiner.

On peut prendre la densité de l'acide par la méthode du flacon, ou se servir de l'aréomètre pèse-acides de Baumé.

Tableau de la quantité d'acide sulfurique sec contenu dans 100 parties de dissolution à des densités différentes, par le Dr Ure.

LIQUIDE.	DENSITÉ.	ACIDE SEC.	LIQUIDE.	DENSITÉ.	ACIDE SEC.
100	1,8485	81,51	92	1,8233	75,02
99	1,8475	80,72	91	1,8179	74,20
98	1,8460	79,90	90	1,8115	73,39
97	1,8439	79,09	89	1,8043	72,57
96	1,8410	78,28	88	1,7962	71,75
95	1,8376	77,46	87	1,7870	70,94
94	1,8336	76,65	86	1,7774	70,12
93	1,8290	75,83	85	1,7673	69,31

LIQUIDE.	DENSITÉ.	ACIDE SEC.	LIQUIDE.	DENSITÉ.	ACIDE SEC.
84	1,7570	68,49	42	1,3165	34,25
83	1,7465	67,68	41	1,3080	33,43
82	1,7360	66,86	40	1,2999	32,61
81	1,7245	66,05	39	1,2913	31,80
80	1,7120	65,23	38	1,2826	30,98
79	1,6993	64,42	37	1,2740	30,17
78	1,6870	63,60	36	1,2654	29,35
77	1,6750	62,78	35	1,2572	28,54
76	1,6630	61,97	34	1,2490	27,72
75	1,6520	61,15	33	1,2409	26,91
74	1,6415	60,34	32	1,2334	26,09
73	1,6321	59,52	31	1,2260	25,28
72	1,6204	58,71	30	1,2184	24,46
71	1,6090	57,89	29	1,2108	23,65
70	1,5975	57,08	28	1,2032	22,83
69	1,5868	56,26	27	1,1956	22,01
68	1,5760	55,45	26	1,1876	21,20
67	1,5648	54,63	25	1,1792	20,38
66	1,5503	53,82	24	1,1706	19,57
65	1,5390	53,00	23	1,1626	18,75
64	1,5280	52,18	22	1,1549	17,94
63	1,5170	51,37	21	1,1480	17,12
62	1,5066	50,55	20	1,1410	16,31
61	1,4960	49,74	19	1,1330	15,49
60	1,4860	48,92	18	1,1246	14,68
59	1,4760	48,11	17	1,1165	13,86
58	1,4660	47,29	16	1,1090	13,05
57	1,4560	46,48	15	1,1019	12,23
56	1,4460	45,66	14	1,0953	10,41
55	1,4360	44,85	13	1,0887	11,60
54	1,4265	44,03	12	1,0809	9,78
53	1,4170	43,22	11	1,0743	8,97
52	1,4073	42,40	10	1,0682	8,15
51	1,3977	41,58	9	1,0614	7,34
50	1,3884	40,77	8	1,0544	6,52
49	1,3788	39,95	7	1,0477	5,71
48	1,3697	39,14	6	1,0405	4,89
47	1,3612	38,32	5	1,0336	4,08
46	1,3530	37,51	4	1,0268	3,26
45	1,3440	36,69	3	1,0206	2,446
44	1,3345	35,88	2	1,0140	1,63
43	1,3255	35,06	1	1,0074	0,8154

L'acide sulfurique du commerce contient souvent du *sulfate de plomb* et parfois de l'*étain*, de l'*acide nitrique* et de l'*arsenic*. Il est parfois additionné de *sulfate de potasse*; 2 1/2 p. 100 de ce sel suffisent pour élever le poids spécifique de l'acide à 1,86. On peut s'assurer si l'acide a été ou non sophistiqué en en évaporant un poids donné dans une capsule en platine : le résidu sec ne doit pas excéder 1 p. 100.

L'acide contenant du *sulfate de plomb* se trouble par l'addition de l'eau parce que le sulfate de plomb, soluble dans

l'acide concentré est insoluble dans l'acide dilué et peut être séparé par filtration. On peut encore déceler la présence du sulfate de plomb en y faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré ; dans ce cas l'acide noircit ou brunit.

La présence de l'*arsenic* ou de l'*acide arsénieux* est décelée par un courant d'hydrogène sulfuré qui donne dans ce cas un précipité jaune soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque. D'après M. Dupasquier, lorsque l'acide sulfurique contient de l'arsenic on peut le purifier en le traitant par le sulfure de baryum, qui produit du sulfate de baryte et du sulfure d'arsenic, tous deux insolubles dans l'acide.

L'*étain* se retrouve aussi par l'hydrogène sulfuré, qui dans ce cas produit un précipité brun.

Pour la recherche de l'*acide nitrique* on verse dans l'acide, sans le diluer une solution de protosulfate de fer qui produira une couleur brune ou brun noirâtre, laquelle disparaît après un certain temps. On peut encore ajouter quelques gouttes d'une solution d'indigo et soumettre à l'ébullition. Dans ce cas la couleur bleue sera détruite. L'addition de tournure de cuivre produira par la chaleur des vapeurs rutilantes.

Enfin en ajoutant à l'acide soupçonné une petite quantité de narcotine on aura une couleur rouge intense.

La présence des *composés nitrés* dans l'acide sulfurique a de sérieux inconvénients. Lorsqu'un tel acide est employé pour dissoudre l'indigo ou pour carboniser la garance, une quantité considérable de matière colorante peut être détruite.

Ces composés existent dans l'acide sulfurique lorsqu'il n'a pas été porté au degré de concentration voulu. L'acide nitrique est cependant ajouté quelquefois pour décolorer l'acide sulfurique qui a été teinté par des matières organiques.

Pour mettre en évidence l'*acide chlorhydrique* que peut contenir l'acide sulfurique, on l'étend d'eau et on y ajoute de l'azotate d'argent ; on obtient ainsi un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque qui est du chlorure d'argent caillé.

Enfin on reconnaîtra la présence de l'*acide sulfureux* au moyen du permanganate de potasse qui sera décoloré.

On purifie l'acide sulfurique des produits nitrés en le faisant chauffer avec une petite quantité de sulfate d'ammoniaque. Il y a formation d'eau, d'azote ou de protoxyde d'azote ; d'autre part, l'acide étendu d'une fois son poids d'eau est traité par l'acide sulfhydrique jusqu'à saturation. On laisse reposer vingt-quatre heures et l'on décante. Les sulfures de plomb et d'arsenic, sont éliminés, en chauffant

on sépare l'acide sulfureux et l'acide sulfhydrique en excès. Enfin on le concentre et on distille.

Un bon moyen pour priver l'acide sulfurique d'arsenic consiste à le distiller sur du bioxyde de manganèse ou un autre corps oxydant il se forme de l'acide arsénique qui est fixe et sera par conséquent séparé à la distillation.

ACIDE SULFURIQUE DE NORDHAUSEN

Syn. anglais, Sulphuric acid of Nordhausen, ou fuming sulphuric acid.
— allemand, Nordhauser vitriol, ou Nordhauser schwefelsaeure.

L'acide sulfurique de Nordhausen peut-être considéré soit comme une solution d'acide sulfurique anhydre dans l'acide sulfurique ordinaire ou monohydraté, soit comme une combinaison de deux équivalents d'acide sulfurique anhydre avec un équivalent d'eau.

L'acide sulfurique de Nordhausen est un liquide oléagineux ordinairement d'une couleur brune, de densité 1,9. La coloration brunâtre est due à la présence de matières organiques qui ont été carbonisées par l'acide. L'anhydride sulfurique qui se trouve en solution dans l'acide de Nordhausen est très volatil; ce dernier acide doit sa propriété d'émettre des vapeurs à la volatilisation de l'acide sulfurique anhydre à la température ordinaire. Ce dernier, en se combinant avec la vapeur d'eau de l'atmosphère, se condense sous forme de fumées.

L'acide sulfurique de Nordhausen dissout beaucoup mieux l'indigo que l'acide sulfurique ordinaire. De plus, il ne contient jamais d'acide nitrique, qui détruit cette matière colorante, et il est généralement employé dans ce but de préférence à l'acide sulfurique ordinaire.

L'acide sulfurique de Nordhausen se prépare en distillant au rouge le sulfate de protoxyde de fer desséché. Il reste comme résidu de l'opération du peroxyde de fer, colcothar ou rouge d'Angleterre.

L'acide sulfurique de Nordhausen contient toujours de l'acide sulfureux, des matières terreuses ainsi que du sélénium. On s'assure de la pureté ou de la force de l'acide sulfurique fumant par le même procédé que celui indiqué pour l'acide sulfurique ordinaire.

ACIDE TARTRIQUE

Syn. anglais, Tartaric acid.
— allemand, Weinsteinacure.

L'acide tartrique n'est pas altérable à l'air : lorsqu'on le chauffe, il se boursoufle et se décompose. Il est soluble dans l'eau et l'alcool ; sa solution aqueuse se couvre rapidement de moisissures.

L'acide tartrique renferme souvent de la *chaux* ; dans ce cas, il ne se dissout pas complètement dans l'alcool, ce qui arriverait s'il était pur. On peut caractériser la présence de la chaux en dissolvant dans l'eau une certaine quantité de l'acide ; on neutralise par l'ammoniaque, puis on ajoute de l'oxalate d'ammoniaque. Il se produit un précipité d'oxalate de chaux, qui, s'il est en quantité suffisante, peut être recueilli sur un filtre, lavé, séché et chauffé modérément, jusqu'à ce que tout le carbone soit brûlé ; on pèse alors le résidu formé par du carbonate de chaux. 50 de carbonate de chaux représentent 28 de chaux, chaque gramme de carbonate de chaux, contient 0,56292 de chaux.

L'acide tartrique se prépare en décomposant le bitartrate de potasse par le carbonate de chaux ; on obtient ainsi un tartrate de chaux qu'on décompose ensuite par l'acide sulfurique.

L'acide tartrique du commerce retient généralement, ou du moins très souvent une petite quantité d'acide sulfurique dont la présence est mise en évidence en dissolvant dans l'eau de l'acide tartrique à essayer, et en versant dans la solution quelques gouttes d'une solution de chlorure de baryum. En présence de l'acide sulfurique, il se produira un précipité blanc de sulfate de baryte. Dans ce cas, on verse du chlorure de baryum aussi longtemps qu'il se produit un précipité ; ce dernier est ensuite recueilli sur un filtre, lavé, séché et pesé. 117 de sulfate de baryte représentent 40 d'acide sulfurique ; chaque gramme de sulfate de baryte obtenu correspond à 0,54572 d'acide sulfurique.

L'acide tartrique est souvent falsifié avec du *bitartrate de potasse* (crème de tartre) ; on reconnaît cette fraude au résidu de carbonate de potasse qui reste lorsqu'on chauffe l'acide tartrique dans un creuset de platine.

L'acide tartrique peut aussi contenir du *cuivre* ; dans ce cas, on traite la solution par l'ammoniaque, qui donne une belle coloration bleue, et en y plongeant une lame de fer bien décapée, celle-ci se recouvre d'une couche de cuivre métallique.

ACIER

Syn. anglais, Steel.
— allemand, Stahl.

« Le fer pur, » écrit *Karsten* (*Percy's Métallurgy*), complètement exempt de carbone est si mou qu'il n'offre que peu de résistance à la traction et est, par conséquent impropre à la plupart des usages auxquels sert le métal ordinaire. Quand il est combiné avec le carbone sans dépasser certaines limites, le fer augmente en ténacité et par conséquent en élasticité, ainsi qu'en malléabilité en ductilité et en dureté. On augmente cette dernière propriété en chauffant le fer et en le refroidissant brusquement. Quand cette propriété est très marquée comme c'est le cas dans le fer contenant plus de 0,2 à 0,25 p. 100 de carbone, le métal prend le nom d'acier. Moins le fer contient de matières étrangères, surtout de silice, de soufre et de phosphore, plus est grande la proportion de carbone nécessaire pour le rendre dur. Dans le meilleur fer suédois en barres, ainsi que dans le fer fabriqué en Allemagne avec le minerai de fer brun, 0,55 p. 100 de carbone suffisent pour communiquer de la dureté à un degré tel que ce fer est appelé « aciéreux. »

La transformation de ce fer en acier est si graduelle et si insensible qu'il est impossible de dire quand l'un commence et quand l'autre finit. Cependant quand le carbone atteint la proportion de 0,5 p. 100 et qu'il y a d'autres matières étrangères en petite quantité, le fer peut être durci suffisamment pour donner des étincelles avec un silex et peut être considéré comme de l'acier. Mais dans le cas où le fer est complètement exempt de matières étrangères, il ne faut pas moins de 0,65 p. 100 de carbone, pour communiquer au fer une dureté convenable. Le fer qui contient de 1,0 à 1,5 p. 100 de carbone est de l'acier qui après la trempe atteint le maximum de dureté associé au maximum de ténacité. Quand la proportion de carbone dépasse cette extrême limite, la dureté obtenue est encore plus grande, mais seulement c'est aux dépens de la ténacité et de la propriété de se souder. Avec 1,75 p. 100 de carbone la dernière propriété disparaît presque complètement. Avec 1,8 p. 100 de carbone le fer peut encore, avec beaucoup de difficulté, être travaillé et étiré sous le marteau, et quoique très dur, il conserve encore une ténacité considérable. Quand la proportion de carbone atteint 1,9 p. 100 ou davantage le métal cesse d'être malléable à chaud, et 2 p. 100 paraît être la limite entre l'acier et la

fonte, limite à laquelle le métal ramolli par la chaleur ne peut plus être étiré sans se briser sous le marteau.

Dosage du carbone combiné dans l'acier. (Eggertz, *Percy's Metallurgy*.) On ajoute par petites portions 1 gramme d'acier étiré à 5 grammes d'iode et 5 centimètres cubes d'eau contenus dans un vase de verre recouvert d'un obturateur et préalablement refroidi dans de l'eau glacée. On le conserve pendant 24 heures à une température de 0°; pendant les 6 premières heures on agite fréquemment avec une baguette de verre. Avec ces précautions, on peut conduire l'opération sans le moindre dégagement d'hydrogène carboné. Le résidu insoluble de carbone, de silice, etc., est recueilli sur un filtre et lavé avec de l'eau chaude jusqu'à ce qu'il devienne blanc, ou jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne contienne plus de fer, ou bien on peut aussi laver le résidu avec une solution de 2 parties d'eau et 1 d'acide chlorhydrique chauffé à 70 ou 80° et finalement avec de l'eau. Le filtre et le résidu sont desséchés à 95 ou 100° jusqu'à ce que le poids reste constant. On les calcine ensuite et on obtient ainsi le poids de la silice. La perte de poids résultant de la calcination représente la quantité du résidu carboné, contenant 60 p. 100 de carbone; on trouve par le calcul, d'après ces données, la proportion de carbone contenu dans l'acier. On peut encore doser le carbone combiné (carbone d'affinage et carbone de cémentation) en traitant le métal par l'acide chlorhydrique. Le carbone d'affinage se volatilise à froid, et l'autre par une ébullition prolongée sous forme de carbure d'hydrogène.

Dosage du carbone dans l'acier par la méthode colorimétrique (Eggertz). — Du sesquioxyde de fer dissous dans l'acide nitrique de concentration moyenne donne une solution incolore ou n'a qu'une faible teinte verdâtre. Quand on fait agir l'acide nitrique sur le fer carboné, ou acier, la solution est colorée par le carbone en proportion de la quantité de carbone présent combiné et le graphite est sans action. On prépare une solution normale en dissolvant avec certaines précautions de l'acier fondu contenant une proportion connue de carbone dans l'acide nitrique de densité 1,20, en quantité telle que chaque centimètre cube de la solution puisse représenter 0,001 de carbone. Cette solution normale ne conserve pas sa couleur mais devient généralement plus pâle au bout de vingt-quatre heures. On peut la remplacer par la solution suivante. Le sucre faiblement brûlé donne une solution jaune; et le sucre très brûlé une solution brune; en dissolvant un mélange des deux dans un mélange à parties égales d'eau et d'alcool, on peut obtenir une solution normale jaune brun de teinte

convenable qu'on peut conserver pendant quelque temps dans un tube hermétiquement clos et bien abrité contre la lumière. Pour contrôler de temps en temps la solution normale, on dissout 0^{gr},1 d'acier contenant un poids connu de carbone dans 0^{gr},05 cubes d'acide nitrique, et on dilue la solution jusqu'à ce que la teinte corresponde à celle de la solution normale de sucre brûlé. Cela fait, on opère de la manière suivante : on met 0^{gr},1 d'acier finement pulvérisé dans de l'acide nitrique de densité 1,2 *exempt de chlore*, et contenu dans un tube à essai d'environ 0^m,10 de long sur 0^m,01 de large. Le tube à essai est immergé dans l'eau et maintenu à une température de 80°. Si la température dépasse ce point, la couleur de la solution diminue et indique une quantité trop faible de carbone. A une température plus basse la dissolution se fait trop lentement et la coloration du liquide peut être trop forte.

Quand le dégagement du gaz acide carbonique cesse, ce qui demande habituellement de 2 à 3 heures, on enlève le tube à essai et on le laisse refroidir. On décante alors soigneusement la solution pour la séparer des particules noires qui peuvent s'être déposées pendant le refroidissement; on introduit la solution décantée dans un tube gradué, on y ajoute quelques gouttes d'acide nitrique et on chauffe; s'il n'y a pas de dégagement du gaz, les particules noires consistent en graphite ou en scories. On laisse refroidir le tube à essai, on ajoute la solution à celle obtenue auparavant, et on dilue le tout avec de l'eau jusqu'à ce que la couleur corresponde à celle de la solution normale.

Si 1 centimètre cube de la solution normale correspond à 0,1 p. 100 de carbone, et que la solution dans le tube gradué mesure 7 centimètres cubes, alors l'acier essayé contient 0,7 p. 100 de carbone.

Comme habituellement il est difficile de dissoudre 0^{gr},1 de fer dans moins de 1,5 à 2 centimètres cubes d'acide nitrique il n'est pas possible, avec la solution normale mentionnée ci-dessus de déterminer moins de 0,15 p. 100 de carbone. Quand le carbone excède 8 p. 100, la solution a une teinte verdâtre qui est assez difficile à comparer avec la solution normale; dans ce cas on affaiblit cette dernière, en ajoutant 6 parties en volumes d'eau à 3 parties de solution normale ordinaire.

Dosage du phosphore dans l'acier. (Eggertz, Percy's Metallurgy.) — On introduit 1 gramme d'acier pulvérisé dans un petit vase de verre contenant 12 centimètres cubes d'acide nitrique, de densité 1,2. On chauffe au bain-marie, et quand le métal est dissout, on enlève la plaque de verre qui recouvrait l'ouverture du vase, et on évapore à siccité. Le résidu

est humecté avec 2 centimètres cubes d'acide nitrique et la même quantité d'acide chlorhydrique, et on laisse en repos pendant environ 1 heure. On ajoute ensuite 4 centimètres cubes d'eau et on filtre la solution. La liqueur filtrée et l'eau de lavage ne doivent pas mesurer plus de 5 à 20 centimètres cubes.

On ajoute alors au moins 2 centimètres cubes de la solution préparée de molybdate d'ammoniaque à la solution de fer pour chaque milligramme de phosphore supposé présent dans l'acier et on fait digérer pendant 5 heures environ 40° , en agitant de temps en temps; s'il ne se forme pas de précipité au bout d'une heure, on ajoute encore de la solution de molybdate d'ammoniaque. Le précipité jaune cristallisé (s'il se forme) est recueilli sur un filtre taré, puis lavé avec de l'eau contenant 1 p. 100 d'acide nitrique et desséché à 100° , jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids. On essaye ensuite la liqueur filtrée pour s'assurer qu'il n'y a plus de précipité produit par une nouvelle addition de molybdate d'ammoniaque. Le précipité jaune contient 1,65 p. 100 de phosphore. Si la proportion de phosphore est considérable, on doit employer une quantité moindre de fer. La solution de molybdate d'ammoniaque employée peut être préparée de la façon suivante. On calcine à une basse température du sulfure de molybdène finement pulvérisé et on agite de temps en temps. On dissout l'acide molybdique ainsi formé dans de l'ammoniaque concentrée, on sépare le résidu insoluble par filtration, on évapore à siccité la liqueur filtrée, on chauffe au rouge et on agite jusqu'à ce que la couleur bleu foncé devienne jaune ou presque blanche après refroidissement. Il contient habituellement un peu d'acide phosphorique bibasique, et doit être chauffé avec de l'acide nitrique au-dessous d'un bain-marie pendant 5 ou 4 jours, afin d'obtenir l'acide phosphorique tribasique; on évapore ensuite à siccité. On fait digérer cet acide molybdique avec de l'ammoniaque de densité 0,95 à 16° dans la proportion de 4 parties en poids d'ammoniaque pour 1 partie d'acide molybdique. On filtre la solution et on ajoute en une seule fois 15 parties d'acide nitrique de densité 1,2 à 16° . La solution est habituellement de couleur jaune, il se forme bientôt une petite quantité de précipité jaune qui contient l'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate, et la solution reste incolore. Un centimètre cube de la solution contient 0,57,06 d'acide molybdique. En chauffant pendant 6 heures à 40° il ne se forme pas de précipité blanc d'acide molybdique; mais cela arrive rapidement quand on expose la solution à une chaleur plus grande, à moins qu'on n'y ajoute davantage d'acide nitrique.

ALCALIMÉTRIE ET ACIDIMÉTRIE

Le but de l'alcalimétrie est de déterminer la quantité d'alcali caustique ou de carbonate alcalin contenue dans la potasse ou la soude du commerce.

Cette opération est simple, exacte, rapide et facile; on peut dire qu'elle consiste à verser sur une quantité pesée de l'échantillon de potasse ou de soude à essayer, une certaine quantité d'un acide de force connue jusqu'à ce que l'alcali soit saturé, c'est-à-dire jusqu'à ce que le point de neutralisation soit obtenu, ce qu'on reconnaît au moyen du papier de tournesol.



Fig. 2.

L'instrument dont on se sert pour cette méthode d'analyse des alcalis est appelé un *alcalimètre*; la figure 2 représente l'alcalimètre de Gay-Lussac. C'est un tube de verre d'environ 55 centimètres de hauteur, de 12 à 15 millimètres de diamètre.

Il est gradué soigneusement en 100 divisions, chaque division contient un demi-centimètre cube d'eau. Il porte un petit tube *b* communiquant avec le plus grand. Ce petit tube est recourbé à son extrémité *c*. Cet instrument est très commode; on peut avec lui verser facilement goutte à goutte la liqueur titrée. le seul inconvénient qu'il présente est la grande fragilité du tube latéral *b*. On peut diminuer cette fragilité en fondant de la cire à cacheter ou de la gutta-percha entre les deux tubes.

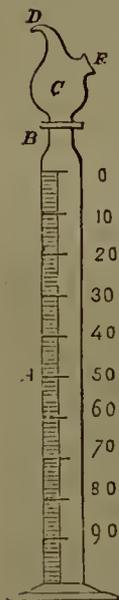


Fig. 3.

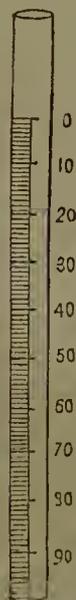


Fig. 4.

L'alcalimètre représenté par la figure 5 est une modification de l'alcalimètre de Schuster (fig. 5), et est encore plus commode que l'alcalimètre de Gay-Lussac. Cet alcalimètre consiste en un tube de verre *A* de mêmes dimensions et gradué de la même manière que celui de Gay-Lussac, mais il est muni d'un pied de verre et la partie supérieure *B* a la forme du col d'une bouteille de verre ordinaire; *C* est une boule soufflée dans un tube de verre dont une extrémité s'adapte au col *B* de l'alcalimètre comme un bouchon de verre. Cette boule est étirée en un tube capillaire en *D* et porte une ouverture plus large en *E*. Avec cet instrument la liqueur titrée

acide est complètement sous le contrôle de l'opérateur, car la boule lui permet de voir la liqueur au moment où elle commence à s'écouler et il peut régler la quantité versée avec la plus grande exactitude. De plus la forme de l'appareil le rend bien moins sujet aux accidents que celui de Gay-Lussac.

On emploie aussi en Angleterre un alcalimètre composé d'un tube divisé comme celui de Gay-Lussac, mais il n'est pas muni du tube latéral (fig. 4).

Il y a encore plusieurs autres burettes ou alcalimètres; la figure 5 représente la burette de Bink, le tube par où s'échappent les gouttes part ici du sommet du tube principal; l'usage de cet instrument demande une main expérimentée, mais avec un peu d'habitude on arrive à verser le liquide avec une grande précision.

La burette de Mohr est représentée figure 6.

Elle consiste en un tube de verre gradué et effilé à une de ses extrémités, sur cette extrémité est glissée une petite pièce de caoutchouc qui se continue avec un très petit tube de verre effilé. Le tube de caoutchouc est fermé au moyen d'une pince à ressort représentée figure 8.



Fig. 5.

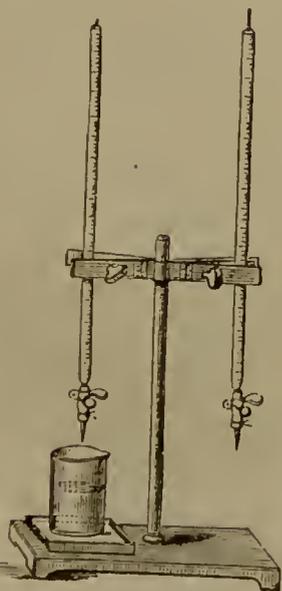


Fig. 6.

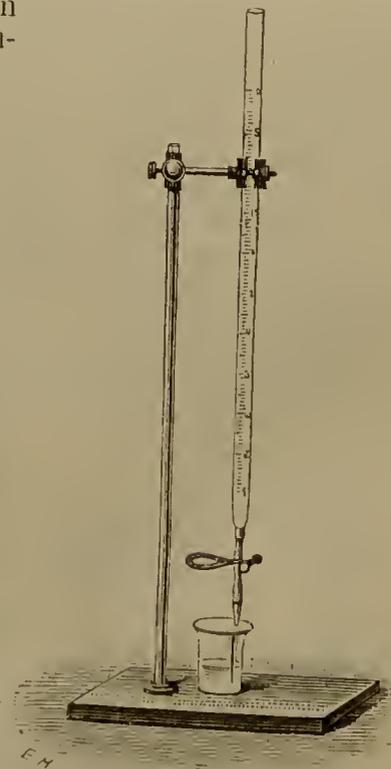


Fig. 7.

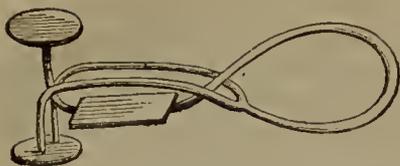


Fig. 8.

Les avantages de cet instrument consistent dans sa position élevée qui permet à l'opérateur de lire facilement le nombre de divisions de la solution titrée que l'analyse exige. De plus, la quantité de liquide versée peut être réglée avec la plus grande exactitude au moyen de la pression exercée par le pouce et l'index sur la pince, enfin l'instrument n'étant pas tenu à la main, on n'a pas à craindre que sa chaleur n'augmente le volume du liquide, ce qui conduirait à une lecture inexacte, ainsi que cela arrive quelquefois avec l'instrument de Bink ou de Gay-Lussac.

Principe.—Opération.—Si dans une solution alcaline colorée par le tournesol on verse une liqueur acide titrée, l'acide agissant sur l'alcali le neutralise, et tant que la saturation n'est pas effectuée la liqueur alcaline garde la coloration bleue que lui a donnée le tournesol. Lorsque la base est saturée un léger excès d'acide produit la coloration rouge. D'après la quantité d'acide employée, on pourra savoir quelle est la quantité d'alcali contenu dans la substance à essayer.

Procédé Gay-Lussac. — On prépare une solution d'acide sulfurique dans l'eau. Pour cela on met dans un flacon jaugé à un litre, de l'eau distillée à laquelle on ajoute 100 grammes d'acide sulfurique monohydraté pur; après refroidissement on complète le volume de 1 000 centimètres cubes en ajoutant de l'eau distillée. On a ainsi la liqueur sulfurique normale.

50 centimètres cubes de cette solution contiennent exactement 5 grammes d'acide sulfurique. Le calcul des

équivalents montre que ces 50 centimètres cubes satureront exactement 5^{gr},16 de soude. Pour diminuer les chances d'erreur, 51^{gr},60 de soude sont pesés et dissous dans l'eau distillée et le volume du liquide est amené à 500 centimètres cubes. Ces solutions étant préparées on procède au titrage alcalimétrique; pour cela on prélève avec une pipette (fig. 9 et 10) 50 centimètres cubes de solution alcaline et on les introduit dans un verre à fond



Fig. 9.

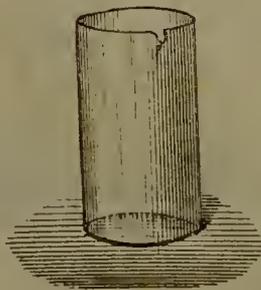


Fig. 10.

plat, on les colore avec quelques gouttes de teinture de tournesol, et on ajoute alors peu à peu la solution acide titrée, jusqu'à l'apparition de la couleur rouge pelure d'oignon.

La liqueur acide doit être versée très lentement; pour savoir si l'action est bien due à l'action de l'acide sulfurique et non à l'acide carbonique qui se dégage on trempe dans le liquide un papier de tournesol, on chauffe ce papier; si la coloration persiste, c'est qu'elle n'est pas due à l'acide carbonique. On peut aussi porter la liqueur à l'ébullition, l'acide carbonique est chassé. La saturation terminée on lit sur la burette la quantité d'acide employée et on en déduit la quantité de soude pure contenue dans la substance à essayer. Si la soude était pure les 50 centimètres de solution alcaline demanderaient 50 centimètres cubes ou 100 divisions de liqueur acide. Si on n'emploie que 80 divisions, c'est que l'essai renferme 80 p. 100 de potasse.

On peut aussi employer pour la solution l'acide oxalique au lieu d'acide sulfurique. L'acide oxalique présente les avantages suivants: on peut avec plusieurs cristallisations l'obtenir à un état de pureté suffisante, il n'est ni déliquescent ni efflorescent. L'acide sulfurique au contraire absorbe l'humidité de l'air quand on débouche le flacon; enfin la composition des cristaux d'acide oxalique est bien définie.

On prend un équivalent de cet acide qu'on fait dissoudre dans l'eau, on amène le volume à un litre à la température de 15° et l'on procède au titrage en versant la solution acide dans la liqueur alcaline.

La soude du commerce contient généralement, outre des substances insolubles qui sont retenues par le filtre, une plus ou moins grande quantité de chlorure de sodium et de sulfate de soude, sels qui n'altèrent pas l'exactitude du résultat; mais lorsqu'il y a des sulfures, des sulfites ou des hyposulfites, ces substances, neutralisant une certaine quantité de l'acide employé au titrage, rendraient le résultat inexact, il est donc nécessaire de les transformer en sulfate en calcinant une quantité donnée d'essai avec 5 ou 6 p. 100 de chlorate de potasse, comme cela a été indiqué par Gay-Lussac et Welter: on mêle intimement 5 ou 6 parties de chlorate de potasse avec une partie de la substance pulvérisée et on fond le tout dans un creuset de platine. La masse fondue est dissoute dans l'eau bouillante filtrée, lavée et essayée comme il a été indiqué ci-dessus, avec l'un ou l'autre des acides mentionnés.

Si la soude contient des hyposulfites elle ne doit pas être calcinée avec du chlorate de potasse, parce que sous l'influence de cette substance un équivalent d'hyposulfite est

transformé non en un équivalent seulement de sulfate, mais, réagissant sur un équivalent de carbonate de soude, chasse l'acide carbonique et forme avec la soude du carbonate décomposé un second équivalent de sulfate de soude. Chaque équivalent d'hyposulfite est ainsi converti en deux équivalents de sulfate, ce qui crée par conséquent une erreur proportionnée à la quantité de l'hyposulfite présent, chaque équivalent d'hyposulfite détruisant un équivalent d'alcali.

Il est préférable, selon MM. Fresenius et Will; d'ajouter à la solution alcaline de l'essai une petite quantité de chromate jaune de potasse, dont l'acide chromique transforme les sulfites, hyposulfites et sulfures en sulfates et en eau, avec séparation de soufre.

Recherche du sulfure de sodium, sulfite et hyposulfite de soude dans la soude. — Si l'échantillon à analyser contient du sulfure de sodium, du sulfite ou de l'hyposulfite de soude on découvre facilement ces matières de la façon suivante :

Si en versant de l'acide sulfurique sur une certaine quantité de soude, l'odeur d'œufs pourris (acide sulfhydrique) se développe, si une portion de la soude dissoute dans l'eau et filtrée produit un précipité noir (sulfure de plomb) lorsqu'on y verse une solution d'acétate de plomb, l'échantillon contient du sulfure de sodium.

Si à une certaine quantité de l'échantillon on ajoute de l'acide sulfurique dilué teint en rouge jaune par le bichromate de potasse (l'acide ne doit pas être ajouté jusqu'à saturation complète), si alors on obtient une teinte verdâtre, cela indique que l'échantillon contient du sulfite ou de l'hyposulfite de soude, la teinte verte étant due à la transformation de l'acide chromique en oxyde de chrome.

Enfin si on verse de l'acide chlorhydrique dans une solution claire de potasse et qu'après avoir abandonné au repos on constate un trouble après quelque temps et un dégagement d'acide sulfureux, c'est l'indice de la présence de l'hyposulfite de soude (le trouble est produit par la séparation d'une certaine quantité de soufre).

Recherche de la quantité de soude caustique contenue dans la soude. — La soude du commerce contient fréquemment de la soude caustique dont la proportion est quelquefois importante à déterminer. Ceci peut être fait d'après le procédé de M. Barreswill en ajoutant un excès de solution de chlorure de baryum à une quantité donnée de la solution aqueuse de la soude à examiner. Le carbonate de soude est converti en carbonate de baryte, et il se forme en même temps du chlorure de sodium. On chauffe afin d'avoir un précipité de carbonate de baryte grenu; on filtre, lave le précipité de carbonate de baryte et on titre l'alcalinité du

liquide obtenu au moyen de l'acide sulfurique normal; on a donc la quantité d'alcali libre. On sait d'autre part la quantité d'alcali indiquée par le titrage de la solution contenant l'alcali total. La différence des deux titrages indique la quantité d'alcali carbonaté.

L'essai de la potasse se fera comme celui de la soude, mais au lieu de faire dissoudre 51^{gr},60 de soude dans 500 centimètres cubes d'eau on y fera dissoudre 48^{gr},10 de la potasse à examiner.

Procédé alcalimétrique de Fresenius et Will. — Outre les procédés alcalimétriques exposés ci-dessus il en est qui permettent d'évaluer la proportion d'alcali contenue dans un échantillon, d'après la quantité d'acide carbonique contenue et dégagée lorsqu'on neutralise le carbonate alcalin.

Cette méthode d'estimer la valeur des alcalis par le poids d'acide carbonique dégagé (poids toujours proportionnel à la quantité d'alcali réel contenu dans le carbonate en expérience) donne de bons résultats, mais on doit remarquer que si la potasse ou la soude contient de l'alcali caustique, un bicarbonate alcalin ou bien des carbonates terreux (par exemple le carbonate de chaux, ce qui est fréquemment le cas), le procédé n'est pas applicable à moins que l'alcali ou le carbonate ne soient d'abord convertis en carbonate neutre. Le carbonate terreux qui est susceptible d'exister doit être enlevé tout d'abord.

L'appareil des docteurs Fresenius et Will (*fig. 11*) se compose de deux flacons A et B. Le premier doit avoir une capacité de 60 à 75 grammes. Le deuxième B est plus petit et contient 45 à 60 grammes de liquide. Les flacons sont pourvus de bons bouchons percés chacun de deux trous à travers lesquels passent les tubes *a*, *c*, *d*. La partie inférieure du tube *a* doit aller près du fond du flacon A, et son extrémité supérieure est fermée au moyen d'une petite boulette de cire; C est un tube courbé deux fois à angle droit; une de ses extrémités traverse simplement le bouchon du flacon A, l'autre gagne presque le fond du flacon B. Le tube *d* du flacon B ne fait que traverser le bouchon de ce flacon.

L'appareil étant disposé, une certaine quantité de la potasse ou de la soude à examiner est pesée et introduite dans le flacon A; on ajoute ensuite de l'eau dans ce flacon de manière à l'emplir au tiers. On ajoute ensuite de l'acide sulfurique dans le flacon B, puis les bouchons sont adaptés soigneusement; l'appareil ainsi constitué est placé sur une balance délicate et pesé exactement; on note ce poids.

L'opérateur applique ensuite ses lèvres à l'extrémité du

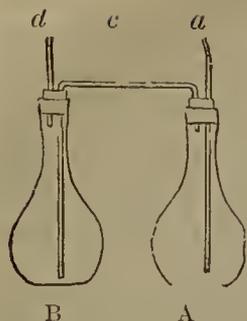


Fig. 11.

tube *d* et aspire un peu d'air, ce qui raréfie l'air du flacon A et produit l'ascension de l'acide sulfurique jusqu'à une certaine hauteur dans le tube *c*; si après un moment l'acide sulfurique se maintient à la même hauteur dans le tube *c*, cela prouve que l'appareil est imperméable à l'air, ce qui doit être. Après qu'on s'est assuré que cette dernière condition est remplie, on aspire de nouveau par l'extrémité du tube *d*, de telle sorte qu'une portion de l'acide sulfurique du flacon B monte dans le tube *c*

et se rend dans le flacon A; cette quantité est proportionnelle au vide produit par l'aspiration.

Aussitôt que l'acide vient en contact dans le flacon A l'acide carbonique se dégage, et pour s'échapper il doit passer par le tube *c* à travers l'acide sulfurique du flacon B par lequel il est complètement desséché avant de s'échapper par le tube *d*. Lorsque l'effervescence produite par le dégagement d'acide carbonique cesse, on aspire de nouveau par le tube *d* pour faire passer une nouvelle quantité d'acide sulfurique dans le flacon A, qui devient alors très chaud, à cause de l'acide sulfurique sur l'eau.

Lorsque le dégagement d'acide carbonique a cessé complètement, le petit bouchon de cire est enlevé avec soin et l'aspiration est pratiquée afin d'enlever l'acide carbonique contenu dans les flacons et de le remplacer par l'air atmosphérique. Lorsque l'appareil est refroidi on le pèse de nouveau; la différence entre la deuxième pesée et la première, c'est-à-dire la perte, indique la quantité d'acide carbonique qui était contenue dans le carbonate et s'en est dégagée; l'on déduit de là la quantité de carbonate alcalin.

Comme la soude du commerce contient des carbonates terreux, au lieu de mettre directement dans le flacon A la substance à analyser, il est nécessaire de la dissoudre d'abord dans l'eau bouillante, de filtrer la solution et laver au moyen de l'eau bouillante le précipité resté sur le filtre. La solution et les eaux de lavage sont mêlées concentrées par évaporation, et après avoir introduit le liquide obtenu dans le flacon A on applique le procédé décrit ci-dessus.

S'il y a dans l'échantillon, du sulfure de sodium, du sulfite ou de l'hyposulfite de soude, on doit d'abord le traiter comme il a été indiqué avant de commencer l'analyse. Autrement l'hydrogène sulfuré et l'acide sulfureux se dégageraient avec l'acide carbonique, augmenteraient en apparence la

quantité de ce dernier et donneraient un résultat erroné.

Si l'essai contient une certaine quantité de soude caustique, ce qui est fréquemment le cas, *Fresenius* et *Will* prescrivent d'en triturer une quantité déterminée avec 3 ou 4 parties de sable fin et 1 partie de carbonate d'ammoniaque. Le tout est mis dans une petite capsule de fer, et la masse étant humectée avec un peu d'ammoniaque étendue, est évaporée à siccité pour expulser l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque. Le résidu est traité par l'eau, on jette sur un filtre, qu'on lave, on concentre par évaporation et on opère comme il a été indiqué.

Acidimétrie. — L'acidimétrie a pour objet de doser l'acide libre contenu dans une liqueur; cette opération est l'inverse de l'alcalimétrie; au lieu de verser une solution acide dans une liqueur alcaline, c'est une solution titrée d'alcali qu'on verse dans l'acide à essayer. La solution alcaline employée est titrée au moyen de l'acide sulfurique, voici comment on procède :

Titrage de la solution alcaline. — On fait une dissolution de potasse ou de soude assez concentrée, on en emplit la burette graduée en dixièmes de centimètre cubes et on cherche combien de divisions de cette liqueur il faut pour saturer 10 centimètres cubes d'une solution contenant 100 grammes d'acide sulfurique pour 1000 centimètres cubes; en d'autres termes, le nombre de divisions nécessaire pour saturer 1 gramme d'acide sulfurique. Pour cela on met dans un vase à précipité les 10 centimètres cubes d'acide étendu, on les colore avec du tournesol et on y verse goutte à goutte la solution alcaline contenue dans la burette; au moment où la saturation est faite, ce qu'on reconnaît à la couleur bleue que prend le liquide, on lit le nombre de divisions employées, 82 par exemple, on en conclut que 82 centimètres de solution alcaline correspondent à 1 gramme d'acide sulfurique.

Essai d'un acide. — Supposons qu'il s'agisse d'essayer un acide quelconque, l'acide azotique par exemple, on en fait une solution aqueuse contenant 100 grammes par litre, on prend 10 centimètres cubes de cette solution qu'on met dans le vase à saturation, enfin on répète l'opération ci-dessus et on voit combien de divisions de liqueur alcaline correspondent à l'acide à essayer, soit 90 divisions; le calcul indiquera la quantité d'acide azotique pur contenu dans l'essai.

En effet, nous savons qu'il faut 82 divisions de la solution alcaline pour saturer 1 gramme d'acide sulfurique; nous savons d'autre part que 1 gramme de l'acide azotique à essayer à exigé 90 divisions pour la saturation.

Si nous appelons x le nombre de divisions de solution alca-

line nécessaire pour saturer 1 gramme d'acide azotique, nous aurons : $\frac{x}{82} = \frac{63}{49}$, d'où $x = \frac{82 \times 63}{49} = A$; mais on n'a employé que 90 divisions, nous avons donc :

90 divisions représentent $\frac{1 \times 90}{A}$ ou bien, remplaçant A par sa valeur : $\frac{90 \times 49}{82 \times 63} = 0^{\text{sr}}, 85$, quantité d'acide azotique contenue dans 1 gramme de l'acide à essayer.

Si nous appelons E l'équivalent de l'acide titré, E' l'équivalent de l'acide titrant (So5) b le nombre de divisions alcalines nécessaire pour saturer 1 gramme d'acide titré, b' le nombre de divisions alcalines nécessaire pour saturer 1 gramme d'acide titrant, enfin T le titre de l'acidité pour cent on aura :

$$T = 100 \times \frac{E}{E'} \times \frac{b}{b'}$$

ALCOOL (ESPRIT-DE-VIN)

Syn. anglais, Brandy, Alcohol.
— allemand, Weingeist, Brandwein.

L'esprit-de-vin du commerce est essentiellement un mélange d'alcool et d'eau contenant en outre une très faible proportion d'une huile particulière provenant de la substance qui a fourni l'alcool.

Le degré alcoométrique, ou la proportion d'alcool *réel* contenu dans un esprit-de-vin est généralement obtenu par la détermination de son poids spécifique. On trouve exactement le poids spécifique en pesant un volume connu d'alcool à l'aide d'une balance de précision. On se sert plus souvent d'un instrument appelé alcoomètre ou aréomètre.

Il existe plusieurs sortes d'alcoomètres; mais l'instrument, quel qu'il soit, consiste en une sphère creuse de verre ou de métal lestée à sa partie inférieure et surmontée d'une tige mince divisée en un certain nombre de degrés.

L'alcoomètre de Sike, employé par la douane en Angleterre, se trouve représenté dans la figure ci-contre (*fig. 12*). Il consiste en une sphère de laiton A, traversée par une tige plate B, lestée en C et divisée en 11 parties égales. Cet instrument est muni de 9 poids circulaires, portant les chiffres 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 et pourvus d'encoches par lesquelles on les fixe sur la tige.

L'instrument est construit de façon à ce que le zéro de

l'échelle coïncide avec la surface du liquide dans un alcool de densité égale à 0,825 à la température 15°.

Dans un alcool plus faible, l'alcoomètre s'enfoncera moins et si la densité du liquide est beaucoup plus forte, il sera nécessaire d'ajouter un ou plusieurs des poids pour produire l'immersion complète de la sphère. En ajoutant la somme des poids au nombre de degrés marqués sur l'échelle au niveau des liquides, on obtient au moyen d'une table dressée à cet effet, la quantité d'alcool réel contenu.

L'alcoomètre de Sikes, en somme, est fort incommode ; aussi est-il peu employé. Les plus usités en France sont les aréomètres de Baumé et de Cartier, et surtout l'alcoomètre centésimal de Gay-Lussac.

Cet instrument est divisé en 100°. Le 0° correspond à l'eau pure et le centième degré correspond à l'alcool absolu.

Lorsque l'alcoomètre est immergé dans un liquide et que le niveau du liquide affleure, par exemple, à la 85° division, cela signifie que le liquide essayé contient 85 p. 100 de son volume d'alcool pur.

L'alcoomètre centésimal est gradué à la température de 15° centigrades.

Il existe aussi d'autres instruments destinés à l'appréciation de la richesse alcoolique d'un liquide et qui sont basés soit sur le point d'ébullition du liquide, soit sur la

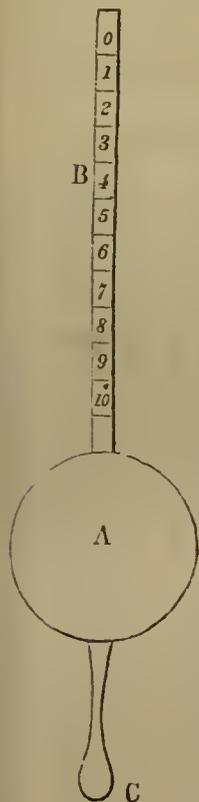


Fig. 12.

capillarité.

La proportion d'alcool contenu dans l'esprit-de-vin peut être exprimée, soit en poids, soit en volume. Mais comme l'alcool et l'eau, ne se mélangent pas sans éprouver un changement de volume dû à une contraction variable selon la température, le poids spécifique de chaque mélange d'alcool et d'eau doit être déterminé par une expérience directe.

Au point de vue commercial, la quantité d'alcool contenue dans l'esprit-de-vin est estimée en volumes, mais au point de vue scientifique la richesse d'un alcool est toujours exprimée en poids.

La table suivante donne la proportion d'alcool anhydre contenu soit en poids, soit en volume dans des mélanges d'alcool et d'eau ; leur densité a été déterminée par *Tralles*, d'après les observations de *Gilpin*.

Proportion p. 100 d'alcool anhydre en poids et en volumes,
dans des mélanges d'alcool et d'eau.

VOLUME p. 100 d'après Tralles.	POIDS p. 100	DENSITÉ d'après Gilpin à 15° F.	VOLUME p. 100 d'après Tralles.	POIDS p. 100.	DENSITÉ d'après Gilpin à 15° F.
0	0,	1,0000	51	43,47	0,9323
1	0,80	0,9985	52	44,42	0,9303
2	1,60	0,9970	53	45,36	0,9283
3	2,40	0,9956	54	46,32	0,9262
4	3,20	0,9942	55	47,29	0,9242
5	4,00	0,9928	56	48,26	0,9221
6	4,81	0,9915	57	49,23	0,9200
7	5,62	0,9902	58	50,21	0,9178
8	6,43	0,9890	59	51,20	0,9156
9	7,24	0,9878	60	52,20	0,9134
10	8,05	0,9866	61	53,20	0,9112
11	8,87	0,9854	62	54,21	0,9090
12	9,69	0,9844	63	55,21	0,9067
13	10,51	0,9832	64	56,22	0,9044
14	11,33	0,9821	65	57,24	0,9021
15	12,15	0,9811	66	59,27	0,8997
16	12,98	0,9800	67	59,32	0,8973
17	13,80	0,9790	68	60,38	0,8949
18	14,63	0,9780	69	61,42	0,8925
19	15,46	0,9770	70	62,50	0,8900
20	16,28	0,9760	71	63,58	0,8875
21	17,11	0,9750	72	64,66	0,8850
22	17,95	0,9740	73	65,74	0,8824
23	18,78	0,9729	74	66,83	0,8799
24	19,62	0,9719	75	67,93	0,8773
25	20,46	0,9709	76	69,05	0,8747
26	21,30	0,9698	77	70,18	0,8720
27	22,14	0,9688	78	71,31	0,8693
28	22,99	0,9677	79	72,45	0,8664
29	23,84	0,9666	80	73,59	0,8639
30	24,69	0,9655	81	74,74	0,8611
31	25,55	0,9643	82	75,91	0,8583
32	26,41	0,9631	83	77,09	0,8555
33	27,27	0,9618	84	78,29	0,8526
34	28,13	0,9605	85	79,50	0,8496
35	28,99	0,9592	86	80,71	0,8466
36	29,86	0,9579	87	81,94	0,8436
37	30,74	0,9565	88	83,19	0,8405
38	31,62	0,9550	89	84,46	0,8373
39	32,50	0,9535	90	85,75	0,8340
40	33,39	0,9519	91	87,09	0,8306
41	34,28	0,9503	92	88,37	0,8272
42	35,18	0,9487	93	89,71	0,8237
43	36,08	0,9470	94	91,07	0,8201
44	36,99	0,9452	95	92,46	0,8164
45	37,90	0,9435	96	93,89	0,8125
46	38,82	0,9417	97	95,34	0,8084
47	39,75	0,9399	98	96,84	0,8041
48	40,66	0,9381	99	98,39	0,7995
49	41,59	0,9362	100	100,00	0,7946
0	42,52	0,9343			

Le tableau suivant dressé par *Drinkwater* donne la proportion d'alcool absolu et d'eau contenus dans un mélange, d'après la densité de ce mélange. Elle est basée sur des expériences synthétiques dans lesquelles on a fait onze mélanges différents d'alcool et d'eau, contenant respectivement 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 p. 100 d'alcool en poids.

Alcool absolu en poids dans un mélange d'alcool et d'eau de différentes densités

DENSITÉ à 15°.55.	ALCOOL en poids p. 100 parties.	DENSITÉ à 15°.33.	ALCOOL en poids p. 100 parties.	DENSITÉ à 15°.33.	ALCOOL en poids p. 100 parties.	DENSITÉ à 15°.55.	ALCOOL en poids p. 100 parties.
0,0000	0,00	0,9958	2,28	0,9917	4,70	0,9876	7,37
0,9999	0,05	0,9957	2,34	0,9916	4,76	0,9875	7,43
0,9998	0,11	0,9956	2,39	0,9915	4,82	0,9874	7,50
0,9997	0,16	0,9955	2,45	0,9914	4,88	0,9873	7,57
0,9996	0,21	0,9954	2,51	0,9913	4,94	0,9872	7,64
0,9995	0,26	0,9953	2,57	0,9912	5,01	0,9871	7,71
0,9994	0,32	0,9952	2,62	0,9911	5,07	0,9870	7,78
0,9993	0,37	0,9951	2,68	0,9910	5,13	0,9869	7,85
0,9992	0,42	0,9950	2,74	0,9909	5,20	0,9868	7,92
0,9991	0,47	0,9949	2,79	0,9908	5,26	0,9867	7,99
0,9990	0,53	0,9948	2,85	0,9907	5,32	0,9866	8,06
0,9989	0,58	0,9947	2,91	0,9906	5,39	0,9865	8,13
0,9988	0,64	0,9946	2,97	0,9905	5,45	0,9864	8,20
0,9987	0,69	0,9945	3,02	0,9904	5,51	0,9863	8,27
0,9986	0,74	0,9944	3,08	0,9903	5,58	0,9862	8,34
0,9985	0,80	0,9943	3,14	0,9902	5,64	0,9861	8,41
0,9984	0,85	0,9942	3,20	0,9901	5,70	0,9860	8,48
0,9983	0,91	0,9941	3,26	0,9900	5,77	0,9859	8,55
0,9982	0,96	0,9940	3,32	0,9899	5,83	0,9858	8,62
0,9981	1,02	0,9939	3,37	0,9898	5,89	0,9857	8,70
0,9980	1,07	0,9938	3,43	0,9897	5,96	0,9856	8,77
0,9979	1,12	0,9937	3,49	0,9896	6,02	0,9855	8,84
0,9978	1,18	0,9936	3,55	0,9895	6,09	0,9854	8,91
0,9977	1,23	0,9935	3,61	0,9894	6,15	0,9853	8,98
0,9976	1,29	0,9934	3,67	0,9893	6,22	0,9852	9,05
0,9975	1,34	0,9933	3,73	0,9892	6,29	0,9851	9,12
0,9974	1,40	0,9932	3,78	0,9891	6,35	0,9850	9,20
0,9973	1,45	0,9931	3,84	0,9890	6,42	0,9849	9,27
0,9972	1,51	0,9930	3,90	0,9889	6,49	0,9848	9,34
0,9971	1,56	0,9929	3,96	0,9888	6,55	0,9847	9,41
0,9970	1,61	0,9928	4,02	0,9887	6,62	0,9846	9,49
0,9969	1,67	0,9927	4,08	0,9886	6,69	0,9845	9,56
0,9968	1,73	0,9926	4,14	0,9885	6,75	0,9844	9,63
0,9967	1,78	0,9925	4,20	0,9884	6,82	0,9843	9,70
0,9966	1,83	0,9924	4,27	0,9883	6,89	0,9842	9,78
0,9965	1,89	0,9923	4,33	0,9882	6,95	0,9841	9,85
0,9964	1,94	0,9922	4,39	0,9881	7,02	0,9840	9,92
0,9963	1,99	0,9921	4,45	0,9880	7,09	0,9839	9,99
0,9962	2,05	0,9920	4,51	0,9879	7,16	0,9838	0,07
0,9961	2,11	0,9919	4,57	0,9878	7,23	0,9837	
0,9960	2,17	0,9918	4,64	0,9877	7,30	0,9836	
0,9959	2,22						

On doit à *Fownes* la table suivante au moyen de laquelle on trouve la proportion d'alcool absolu contenu en poids dans 100 parties d'esprit de densité différente à 15°,5. Ces chiffres sont de deux en deux, le résultat d'une expérience synthétique directe, l'alcool absolu et l'eau distillée étant pesés dans des proportions déterminées et mélangés par agitation dans des flacons bouchés. Après un laps de trois ou quatre jours, chaque spécimen était amené exactement à la température 15°,5 et la densité déterminée avec une exactitude rigoureuse.

Alcool absolu en poids dans 100 parties d'esprit de densité différente.

ALCOOL p. 100.	DENSITÉ.						
0,5	1,0000	25	0,9652	51	0,9160	76	0,8581
0	0,9991	26	0,9638	52	0,9135	77	0,8557
1	0,9981	27	0,9623	53	0,9113	78	0,8533
2	0,9965	28	0,9609	54	0,9090	79	0,8508
3	0,9947	29	0,9593	55	0,9069	80	0,8483
4	0,9930	30	0,9578	56	0,9047	81	0,8459
5	0,9914	31	0,9560	57	0,9025	82	0,8434
6	0,9898	32	0,9544	58	0,9001	83	0,8408
7	0,9884	33	0,9528	59	0,8979	84	0,8382
8	0,9869	34	0,9511	60	0,8956	85	0,8357
9	0,9855	35	0,9490	61	0,8932	86	0,8331
10	0,9841	36	0,9470	62	0,8908	87	0,8305
11	0,9828	37	0,9452	63	0,8886	88	0,8279
12	0,9815	38	0,9434	64	0,8863	89	0,8254
13	0,9802	39	0,9416	65	0,8840	90	0,8228
14	0,9789	40	0,9396	66	0,8816	91	0,8199
15	0,9778	41	0,9376	67	0,8793	92	0,8172
16	0,9766	42	0,9356	68	0,8769	93	0,8145
17	0,9753	43	0,9335	69	0,8745	94	0,8118
18	0,9741	44	0,9314	70	0,8721	95	0,8089
19	0,9728	45	0,9292	71	0,8696	96	0,8061
20	0,9716	46	0,9270	72	0,8672	97	0,8031
21	0,9704	47	0,9249	73	0,8649	98	0,8001
22	0,9691	48	0,9228	74	0,8625	99	0,7969
23	0,9678	49	0,9206	75	0,8603	100	0,7938
24	0,9665	50	0,9184				

L'esprit-de-vin est grévé d'un lourd impôt proportionnel à sa richesse alcoolique et sa fabrication est entravée par des règlements très sévères. Aussi est-il l'objet de falsifications de différentes sortes. Ainsi on l'additionne de sucre, de chlorure de calcium, ou de matières extractives à l'aide desquelles on diminue son degré alcoolique apparent, ou bien on y ajoute frauduleusement de l'essence de térébenthine, du pétrole et de l'esprit de bois, dans le but de faire

passer cet alcool pour de l'alcool dénaturé qui n'est soumis à aucun droit, afin d'échapper aux droits d'octroi.

S'il y a en addition de sucre ou de chlorure de calcium, de matières extractives ou de térébenthine, le meilleur moyen de déterminer la quantité d'alcool réel, consiste à distiller une partie de l'échantillon et à prendre la densité de la portion distillée, puis, en consultant la table ci-dessus, on obtiendra le degré alcoométrique du liquide.

L'addition d'une petite quantité d'esprit de bois à une grande quantité d'alcool est une fraude qui fut dénoncée par le Dr Ure, il y a quelques années. Ce dernier ayant examiné, à la requête du *Board of Customs*, des échantillons de liquide présentés comme étant d'esprit de bois et qui avaient été d'abord tenus en suspicion, réussit à établir que le soi-disant esprit de bois était constitué presque entièrement par de l'alcool légèrement masqué au moyen d'une faible proportion d'alcool de méthyle.

Le procédé suivant est recommandé par le Dr Ure pour déceler la présence de l'alcool dans l'esprit de bois :

On ajoute d'abord une petite quantité d'acide azotique, de densité = 1,45, au liquide à essayer. En présence de l'alcool, il se produira immédiatement un dégagement d'éther nitreux reconnaissable à son odeur. Le mélange est alors traité par une solution de mercure dans l'acide azotique. On la prépare en dissolvant 6^{gr},50 de mercure dans 28^{cc},4, ou 40^{gr},5 d'acide azotique, à l'aide de la chaleur. Bientôt après cette addition, et surtout en chauffant doucement, l'effervescence commence à se produire dans le mélange et d'épaisses vapeurs éthérées se dégagent. Si le dégagement devenait trop tumultueux, on le ralentirait immédiatement en retirant le feu et en refroidissant le récipient. Il se produit un précipité gris jaunâtre qui est du fulminate de mercure. On doit immédiatement le séparer de la liqueur par décantation ou filtration. On lave ce précipité sur un filtre avec un peu d'eau distillée et on le sèche soigneusement à une température qui ne doit pas dépasser 58°. On pèse ensuite. La quantité de fulminate de mercure obtenue est presque égale à celle de l'alcool contenu dans l'esprit de bois. En tout cas la formation de ce sel détonant est un signe *caractéristique* de la présence de l'alcool, puisque l'esprit de bois traité par l'acide nitrique et le mercure ou l'argent ne peut produire du fulminate d'argent ou de mercure.

En recueillant ces substances, particulièrement le fulminate d'argent, on doit éviter soigneusement le contact avec un corps dur quelconque, car elles sont très explosibles.

Le fulminate de mercure fait explosion moins facilement ;

par conséquent il doit être préféré. Pour détacher ou enlever le précipité on doit se servir d'une barbe de plume, et, si le précipité est considérable, ce qui a lieu lorsque son poids dépasse quelques décigrammes, on le recueille alors sur plusieurs filtres, de façon à n'en manier que de petites portions à la fois.

Voici, d'après *Ure*, le meilleur procédé pour distinguer l'esprit de bois de l'alcool et rechercher si le premier est pur ou frauduleusement additionné d'alcool.

1° Le point d'ébullition de l'esprit de bois pur est au moins inférieur de 11° à celui de l'alcool de même densité ; il exhale une odeur désagréable, caractéristique et piquante. Ainsi le Dr *Ure* a trouvé que les points d'ébullition de l'esprit de bois pur et de l'alcool sont comme suit :

Densité.	Point d'ébullition de l'esprit de bois.	Point d'ébullition de l'alcool.
0,875	62°,22	82°,0
0,882	65°,54	77°,5

Si l'on a mélangé à l'alcool 10 p. 100 d'alcool de méthyle, le point d'ébullition est abaissé d'au moins 5°,33.

2° Quand on distille l'esprit de bois rectifié de densité 0,870 avec une grande quantité de chaux vive pulvérisée dans une cornue plongée dans l'eau bouillante, il distille sans changer de densité. Mais, si c'est de l'alcool pur ou un mélange d'alcool et de naphte qu'on distille de la même manière, la portion distillée est presque privée d'eau et d'une densité inférieure à 0,800°, à la température de 15°,5, l'esprit de bois ayant apparemment plus d'affinité pour l'eau que l'alcool.

5° Quand on ajoute de l'eau à de l'alcool, la densité du liquide diminue plus que de l'esprit de bois de même densité que l'alcool est dilué avec la même quantité d'eau.

Ainsi, par exemple, si l'alcool d'une densité donnée est dilué avec une certaine quantité d'eau, de façon à l'amener à la densité 0,920, lorsque l'esprit de bois de même densité primitive et dilué avec la même quantité d'eau aura pour densité 0,926 ou 0,927.

Selon *Ure*, la potasse caustique en poudre est le réactif le plus délicat pour découvrir l'esprit de bois dans l'alcool. S'il y a de l'alcool de méthyle, le liquide prendra une teinte brune, tandis que la potasse pulvérisée n'altérera pas la couleur de l'alcool pur, même après quelques heures, et ce n'est qu'après un contact de vingt-quatre heures que se développera une faible couleur jaunâtre. Mais si l'alcool contient

seulement 2 p. 100 ou même 1 p. 100 d'esprit de bois, il deviendra jaunâtre en dix minutes et brun en une demi-heure.

On falsifie aussi l'esprit-de-vin par de l'alcool de grains. Pour reconnaître ce mélange, on distille l'esprit-de-vin sur $\frac{1}{25}$ de son poids de savon de soude, qui en retient l'odeur et le goût empyreumatiques ; on les en sépare par distillation avec de l'eau et on les caractérise (Kletzinski).

La densité de l'alcool parfaitement pur est de 0,792 ou 0,800 ; l'alcool le plus concentré ne donne pas d'alcool d'une densité au-dessous de 0,820 ; l'alcool du commerce n'a jamais une densité inférieure à 0,855 ou même 0,845 (voyez *Brandy*).

ALUN

Syn. anglais, Alum.
— allemand, Alaun.

La substance connue sous le nom d'alun ordinaire est un sulfate double d'alumine et de potasse ; mais tous les aluns ne contiennent pas de l'alumine ou de la potasse, car on appelle *alun* un sel double formé par l'union du sulfate d'alumine à 24 équivalents d'eau et à un sulfate alcalin. Le sulfate d'alumine peut aussi être remplacé par les sulfates de fer, de chrome et de manganèse. Dans tous les cas, les aluns contiennent le même nombre (24) d'équivalents d'eau de cristallisation, et ils cristallisent tous en cubes ou en octaèdres.

Le plus important des aluns, au point de vue usuel, est l'alun de potasse (alun ordinaire), ou sulfate double d'alumine et de potasse, dont on fabrique de très grandes quantités par différents procédés industriels. Il est très employé dans la teinture comme mordant, dans la fabrication du papier, des chandelles, des crayons et pour une foule d'autres usages.

L'alun de Rome a une couleur rougeâtre due à la présence de protoxyde de fer, qui cependant, vu son insolubilité, ne nuit pas à son emploi dans la teinture.

On fabrique l'alun en traitant des argiles pures ou silicates d'alumine par de l'acide sulfurique et en combinant le sulfate d'alumine obtenu à du sulfate de potasse.

On l'extrait aussi de schistes alumineux, contenant du sulfure de fer. Par l'exposition à l'air le sulfure de fer se convertit en sulfate de fer et en acide sulfurique ; il en résulte que l'alun préparé ainsi retient des traces de sulfate de fer qui le rendent impropre à certaines opérations dans la teinture ; une trace de ce sel, même 0,005 empêche le brillant de plusieurs couleurs de se développer.

La présence du fer est décelée en dissolvant une portion de l'alun et en essayant la solution avec de la teinture de noix de galle, qui communiquera alors une teinture noire à la liqueur.

La présence du *fer* peut être aussi mise en évidence en ajoutant un grand excès de potasse caustique à la solution et en faisant bouillir le tout; le peroxyde de fer se précipite alors sous la forme d'un précipité insoluble brun rougeâtre.

On remarque d'abord que l'addition de potasse à la solution produit un précipité volumineux dû à la précipitation de l'alumine et du peroxyde de fer; Mais si on ajoute une quantité suffisante de solution de potasse caustique et qu'on fasse bouillir le tout, l'alumine est redissoute et la dernière portion insoluble est formée seulement par le peroxyde de fer, qu'on recueille et qu'on lave soigneusement sur un filtre. Ensuite, si la quantité obtenue le permet, on peut le calciner et le peser.

Cependant pour plus de précision il vaut mieux redissoudre le peroxyde de fer recueilli sur le filtre dans l'acide chlorhydrique, le précipiter de nouveau par l'addition d'ammoniaque. On n'aura ainsi que le peroxyde de fer seul.

Enfin on peut mettre en évidence la présence du fer dans la solution en l'essayant avec une solution de ferrocyanure de potassium (prussiate jaune de potasse), qui dans ce cas donnera alors un précipité bleu (bleu de Prusse).

L'alun pur est complètement soluble dans l'eau, mais en proportions variables suivant la température à laquelle on opère.

100 parties d'eau à	+	18°	dissolvent	5,29
—	+	10°	—	9,52
—	+	50°	—	22,00
—	+	60°	—	51,00
—	+	70°	—	90,00
—	+	100°	—	557,00

Une solution concentrée d'alun dans l'eau bouillante laisse déposer des cristaux octaédriques par le refroidissement; si ces cristaux sont redissous dans l'eau à une température de 40 à 50°, en ajoutant de la potasse jusqu'à ce que le précipité obtenu d'abord par ce réactif ne se redissolve plus en filtrant et en faisant cristalliser la liqueur filtrée à une douce chaleur, on obtient l'alun cristallisé en cubes, exempt de fer et parfaitement pur.

Si l'alun contenait du cuivre (ce qui est fort rare), on le reconnaîtrait au précipité brun marron que donnerait le cyanure jaune versé dans une solution d'alun.

On substitue quelquefois l'*alun d'ammoniaque* à l'alun de potasse, ce dernier étant plus rare et d'un prix plus élevé que le premier. On reconnaîtrait cette substitution par le dégagement d'ammoniaque qui aurait lieu en versant dans la solution d'alun, une solution de potasse.

AMBRE GRIS

Syn. anglais, Ambergrease.
 — allemand, Grauer Amber.

L'ambre gris est en masses solides, opaques, inégales ; il est gras et inflammable, d'une couleur gris clair, plus foncée à l'extérieur qu'à l'intérieur et parsemée de stries jaunes ou rougeâtres.

L'ambre gris se ramollit comme la cire par la chaleur de la main et exhale une odeur légère, mais agréable quand on le chauffe. L'ambre gris n'est guère employé qu'en parfumerie. On admet généralement que cette substance est une concrétion morbide, analogue aux calculs biliaires, formée dans l'estomac ou les intestins du cachalot (*Physeter macrocephalus*).

Sa composition est très simple, il est constitué presque exclusivement par une graisse non saponifiable, analogue à la cholestérine et mélangée avec une partie des excréments de l'animal.

Une grande attention est nécessaire dans l'achat de cette substance, car elle est facilement imitée par un mélange de plusieurs gommés et d'autres drogues.

La propriété caractéristique du véritable ambre gris est de pouvoir être facilement perforé par une aiguille chauffée, et lorsqu'on retire celle-ci, non seulement elle doit émettre immédiatement l'odeur de l'ambre gris, mais encore elle doit ressortir propre, sans qu'aucune parcelle de substance n'y adhère.

L'ambre gris doit être choisi en gros morceaux d'une couleur grise uniforme à l'extérieur et d'une teinte d'un gris plus clair, avec de petites taches noires à l'intérieur et d'une odeur agréable. La densité de l'ambre gris est de 0,908 à 0,92.

L'analyse de l'ambre gris donne les résultats suivants :

Graisse particulière (ambréine)	85
Matière balsamique d'une saveur douce et acidule, soluble dans l'alcool et l'eau contenant probablement de l'acide benzoïque.	2,5
Matière soluble dans l'eau, acide benzoïque et chlorure de sodium.	1,5

AMMONIAQUE

Syn. anglais, Ammonia. Volatile alkali.
— allemands, Wasseriges Ammoniak, Ammoniakflüssigkeit.

L'ammoniaque est un gaz incolore très soluble dans l'eau. La forme habituelle sous laquelle on l'emploie est sa solution aqueuse, qui, lorsqu'elle est saturée, a une densité de 0,875. Un des procédés pour déterminer la quantité d'ammoniaque réelle contenue dans la solution aqueuse consiste à prendre sa densité, soit au moyen d'un aréomètre, soit par la méthode du flacon.

Les tableaux suivants ont été dressés pour montrer la quantité d'ammoniaque réelle contenue dans des solutions aqueuses de différentes densités.

DALTON			URE			
DENSITÉ	PROPORTION d'ammoniaque p. 100 parties.	POINT d'ébullition	DENSITÉ.	PROPORTION d'ammoniaque p. 100 parties.	DENSITÉ.	PROPORTION d'ammoniaque p. 100 parties.
0,85	35,3	— 4°	0,8914	27,940	0,9365	15,90
0,86	32,6	+ 3,5	0,8937	27,633	0,9410	14,575
0,87	29,9	10°	0,8967	27,038	0,9545	13,250
0,88	27,3	17°	0,8983	26,751	0,9510	11,925
0,89	24,7	23,0°	0,9000	26,500	0,9564	10,600
0,90	22,2	30,0°	0,9045	25,175	0,9614	9,275
0,91	19,8	37,0°	0,9090	23,850	0,9662	7,950
0,92	17,4	44,0°	0,9133	22,525	0,9716	6,625
0,93	15,1	50,0°	0,9177	21,200	0,9768	5,300
0,94	12,8	57,0°	0,9227	19,875	0,9828	3,975
0,95	10,5	62,0°	0,9275	18,550	0,9887	2,650
0,96	8,3	70,0°	0,9320	17,225	0,9945	1,325
0,97	6,2	79,0°				
0,98	4,1	87,0°				
0,99	2,0	92,0°				

PROPORTION d'ammoniaque dans 100 parties — en poids.	DENSITÉ.	PROPORTION d'ammoniaque dans 100 parties — en poids.	DENSITÉ.
36	0,8844	32	0,8929
35	0,8864	31	0,8953
34	0,8885	30	0,8976
33	0,8901	29	0,9001

PROPORTION d'ammoniaque dans 100 parties en poids.	DENSITÉ.	PROPORTION d'ammoniaque dans 100 parties en poids.	DENSITÉ
28	0,9026	14	0,9449
27	0,9052	13	0,9484
26	0,9078	12	0,9520
25	0,9106	11	0,9556
24	0,9133	10	0,9593
23	0,9162	9	0,9631
22	0,9191	8	0,9670
21	0,9221	7	0,9709
20	0,9251	6	0,9749
19	0,9283	5	0,9790
18	0,9314	4	0,9831
17	0,9347	3	0,9873
16	0,9380	2	0,9915
15	0,9414	1	0,9959

La quantité réelle d'ammoniaque contenue dans une solution peut aussi être déterminée par son pouvoir saturant, comme il a été dit à l'article *Alcalimétrie*.

Une solution pure d'ammoniaque doit être aussi limpide que l'eau. Si elle a la plus légère teinte brunâtre, cela indique la présence de substances organiques.

La solution ammoniacale pure doit aussi se volatiliser complètement quand on la chauffe, quoique habituellement il reste un léger résidu charbonneux, mais il doit toujours être en très petite quantité.

La présence de l'huile empyreumatique qui souille souvent l'ammoniaque liquide est décelée généralement par l'odeur, qu'on rend immédiatement perceptible en frottant dans la paume de la main un peu d'ammoniaque. Quand la solution ammoniacale est évaporée il reste dans la main une légère couche d'huile empyreumatique qui dégage une odeur caractéristique.

Si la proportion de l'huile empyreumatique ou des matières organiques est très considérable, leur présence peut être mise en évidence par l'addition d'un grand excès d'acide sulfurique concentré qu'on versera dans l'ammoniaque avec de grandes précautions et seulement une goutte à la fois. L'acide, en carbonisant la matière organique, donne une teinte noire à la liqueur.

L'ammoniaque liquide du commerce contient quelquefois du sel ammoniac, du sulfate, du carbonate d'ammoniaque, du chlorure de calcium et quelquefois aussi des traces de protoxyde de cuivre ou de peroxyde d'étain, qui peuvent nuire à certaines opérations délicates,

Ces impuretés peuvent être reconnues de la manière suivante :

Une certaine quantité d'ammoniaque à examiner est d'abord sursaturée par l'acide nitrique pur, et on en essaye une partie au moyen du nitrate d'argent. Si un précipité blanc se produit et qu'il disparaisse immédiatement en le sursaturant par l'ammoniaque, c'est du chlorure d'argent. Cela indique que l'ammoniaque est souillée par du sel ammoniac.

Si le nitrate de baryte ajouté à une autre portion de l'ammoniaque sursaturée par de l'acide nitrique pur produit un précipité blanc, c'est du sulfate de baryte. Cela indique par conséquent la présence de l'acide sulfurique ou d'un sulfate soluble.

Si une solution d'ammoniaque contient du carbonate d'ammoniaque, ce qui arrive toujours quand elle a été conservée pendant quelque temps dans des flacons mal bouchés, on le met en évidence en y versant du chlorure de calcium ou de baryum, ou de l'eau de chaux. Dans ce cas, un trouble ou un précipité se produira par suite de la privation de carbonate de chaux ou de baryte. Si on emploie le chlorure de baryum, il est nécessaire, bien entendu, de s'assurer qu'il n'y a pas d'acide sulfurique, avant de conclure à la présence du carbonate d'ammoniaque.

Si l'ammoniaque à essayer contient du chlorure de calcium, elle se troublera par une solution d'acide oxalique, ou même il se produira un précipité si la quantité de chaux est considérable. De plus, si l'on évapore une partie de la solution ammoniacale, il restera un résidu. L'ammoniaque pure ne se trouble pas par l'acide oxalique.

Des traces d'oxyde de cuivre sont immédiatement décelées par la couleur bleue de la liqueur ammoniacale ; si cependant la quantité de cuivre est trop petite pour colorer la liqueur en bleu, on rend sa présence apparente en ajoutant du sulfhydrate d'ammoniaque, qui produira alors un précipité noir de sulfure de cuivre.

L'ammoniaque impure peut toujours être purifiée en la distillant lentement.

ANTIMOINE

Syn. anglais, Antimony.
— allemand, Spiessglanz.

C'est un métal cassant, qui est facilement oxydé, mais non dissous par l'acide nitrique, tous les oxydes d'antimoine étant insolubles dans cet acide.

Le meilleur dissolvant de l'antimoine est l'eau régale, qui

le dissout complètement à chaud; mais quand il contient beaucoup de plomb, la solution laisse déposer des paillettes.

L'antimoine du commerce est mélangé ordinairement d'arsenic, de fer et souvent de cuivre et de plomb en petite proportion.

Recherche de l'arsenic dans l'antimoine. — Une des meilleures méthodes consiste à pulvériser le métal suspect, à le mélanger avec son poids de tartrate de potasse et à porter le mélange au rouge pendant trois heures environ dans un creuset couvert. On brise le creuset lorsqu'il est froid et le culot métallique est placé dans un flacon muni d'un bouchon adapté exactement et perforé de deux trous (*fig. 13*); dans l'un des trous on adapte un petit entonnoir; le second est muni d'un tube avec un renflement et effilé en un point *a*. On verse de l'eau dans le flacon à l'aide de l'entonnoir, et un dégagement d'hydrogène a lieu parce que l'alliage décompose l'eau. Si l'antimoine ne contient pas d'arsenic, l'hydrogène qui se dégage est pur; mais s'il y a la moindre trace d'arsenic, l'hydrogène qui s'échappe par l'ouverture *a* possède une odeur alliagée caractéristique.

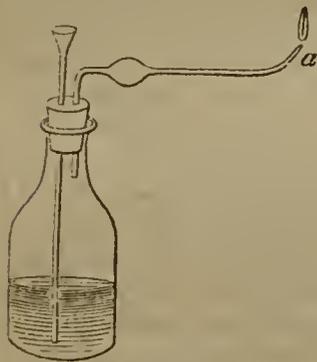


Fig. 13.

On peut mettre en évidence la présence de l'arsenic en enflammant le gaz à l'extrémité *a* du tube et en écrasant la flamme à l'aide d'une soucoupe ou d'une lame de mica; on observera à leur surface des taches d'arsenic métallique qui doivent se dissou-

dre complètement dans une solution de chlorure de chaux.

Le dégagement du gaz doit se faire sous la hotte d'une cheminée tirant bien, ou à l'air libre, mais non dans un laboratoire ou une chambre, l'hydrogène arsénié étant un gaz excessivement délétère.

Si l'antimoine à examiner contient du plomb, on en reconnaîtra facilement la présence en traitant une quantité donnée du métal, préalablement pulvérisé, par une quantité suffisante d'acide nitrique bouillant. Ce dernier dissout le plomb et laisse l'antimoine sous forme d'une poudre blanche qui est du sesquioxyde d'antimoine. Le liquide surnageant doit être soigneusement décanté; on lave le résidu, on sèche, on le calcine et on le pèse. La liqueur filtrée qui contient le plomb à l'état de nitrate peut ensuite être évaporée à siccité. Le résidu sec redissous dans l'eau, doit être converti en sulfate de plomb; pour cela on verse une solution de sulfate

de soude dans la liqueur. Le précipité blanc de sulfate de plomb, après avoir été lavé, séché et calciné (le filtre mis à part) dans un creuset de porcelaine, est alors pesé ; 152 parties de sulfate de plomb contiennent 104 parties de plomb, ou chaque gramme de sulfate de plomb contient 0,68287 de plomb.

Pour reconnaître la présence du *fer* dans l'antimoine, on pulvérise finement une petite quantité du métal et on le traite alors par l'eau régale, qui dissout le tout. La solution, diluée avec une grande quantité d'eau laissera précipiter presque tout l'antimoine sous forme d'un précipité blanc volumineux, qui est un chlorure basique d'antimoine, c'est-à-dire un composé d'oxyde et de chlorure d'antimoine. La liqueur est alors filtrée dans le but de séparer le précipité et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers la liqueur filtrée pour précipiter sous forme de sulfure d'antimoine les dernières parties d'antimoine contenues dans la liqueur claire à l'état de chlorure acide (fig. 14). Le sulfure

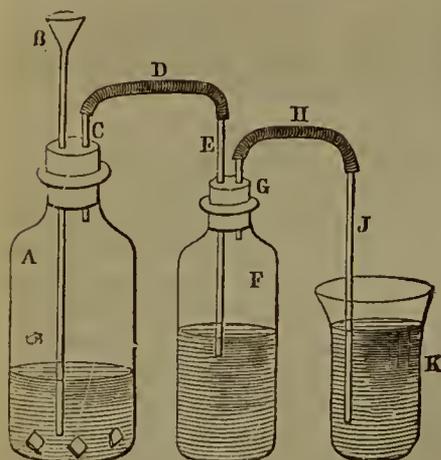


Fig. 14.

d'antimoine ainsi produit doit être séparé par filtration ; on fait bouillir la liqueur filtrée jusqu'à disparition complète de toute odeur d'hydrogène sulfuré. La présence du fer peut alors être décelée soit au moyen d'une solution de ferrocyanure de potassium, qui produira un précipité bleu, soit en sursaturant par l'ammoniaque, et en ajoutant du sulfhydrate d'ammoniaque qui produira un précipité noir, s'il y a du fer.

On peut aussi employer la teinture de noix de galle comme réactif du fer ; mais l'acide libre doit d'abord être neutralisé par l'ammoniaque ou un autre alcali.

On peut reconnaître la présence du soufre en traitant la solution dans l'eau régale par le chlorure de baryum ou le nitrate de baryte, qui donneront un précipité de sulfate de baryte, *insoluble dans l'eau et dans les acides*.

Si la proportion de soufre est considérable, il s'agglomère en masses jaunes pendant l'ébullition du soluté métallique dans l'eau régale. Ces masses jaunes de soufre peuvent être facilement caractérisées : en les enflammant sur une lame de

platine, elles brûleront avec une flamme bleue et l'odeur caractéristique de l'acide sulfureux.

Alliages de l'antimoine et de l'étain. — Il peut être quelquefois nécessaire de séparer ces métaux car cet alliage est employé dans la fabrication d'un grand nombre d'ustensiles. Cette séparation est assez difficile à réaliser.

La méthode suivante a été proposée par Rose : on verse avec précaution de l'acide nitrique concentré sur l'alliage et quand la réaction violente a cessé, on évapore le tout à une douce chaleur et on fond dans un creuset d'argent, avec un excès d'hydrate de soude la poudre sèche formée par les oxydes. La masse fondue est additionnée d'une grande quantité d'eau, on chauffe doucement et on laisse déposer l'antimoniade de soude. Après refroidissement complet, on filtre la solution claire. Si on opérerait ainsi pendant que la solution est encore chaude, il passerait de l'antimoniade de soude. Le sel insoluble est de nouveau traité une ou deux fois par l'eau. On laisse déposer et refroidir, et lorsque le liquide est parfaitement clair, on filtre. Quand la totalité du stannate de soude a été dissoute ainsi, le liquide qui a été chauffé avec l'antimoniade de soude reste opalescent ; on ne doit pas le filtrer, car il passerait trouble. On peut y ajouter, pour le rendre clair, une petite quantité d'une solution étendue de carbonate de soude, mais il faut éviter d'en ajouter un excès, dans la crainte de dissoudre de l'antimoniade.

L'antimoniade de soude humide est alors traité par un mélange d'acide chlorhydrique et tartrique dans lequel il se dissout rapidement, et le filtre, sur lequel de simples traces du sel peuvent être déposées, doit être lavé avec le même mélange. L'antimoine est alors précipité de la solution par l'hydrogène sulfuré, et du poids de sulfure obtenu on déduit la quantité d'antimoine. On réduit par l'hydrogène le sulfure d'antimoine. Cette opération s'exécute dans un creuset de porcelaine à travers le couvercle duquel passe un tube étroit de même matière. On chauffe doucement et avec précaution jusqu'à ce que le poids du creuset ne diminue plus. Après la réduction la paroi intérieure du couvercle est recouverte d'une couche d'antimoine métallique, ce qui néanmoins ne nuit en rien à l'exactitude de l'opération.

La solution de stannate de soude est acidifiée avec l'acide chlorhydrique. Il n'est pas nécessaire d'ajouter de l'acide en telle quantité que la totalité de l'oxyde d'étain éliminé soit de nouveau redissoute ; il suffit simplement que la solution rougisse fortement le papier de tournesol bleu. On y fait passer de l'hydrogène sulfuré, on grille le sulfure d'étain, qui alors se convertit en oxyde. Quand il a été séché, il décrépite fréquemment et, si l'on n'y prend garde, on en

peut perdre une quantité considérable. Pour cette raison il est préférable de le placer avec le filtre, pendant qu'il est encore humide, dans un creuset de porcelaine et de le chauffer longtemps, très doucement et à l'air libre, afin de chasser le soufre à la plus basse température possible. Si on chauffe fortement au commencement, des fumées blanches d'oxyde se dégagent, surtout à l'air libre. L'oxyde d'étain a la propriété de se sublimer quelque peu à une certaine température. C'est aussi la raison pour laquelle un dépôt blanc se forme sur le charbon, quand on chauffe du sulfure d'étain à l'aide d'un chalumeau. On ne doit pas chauffer fortement tant qu'il y a une odeur perceptible d'acide sulfureux. Ensuite on donne un bon coup de feu et on place un morceau de carbonate d'ammoniaque dans le creuset. Quand il se trouve volatilisé, on chauffe fortement au contact de l'air, afin de chasser tout l'acide sulfurique formé ; on remarquera une légère diminution de poids. Les résultats ne sont pas de la plus rigoureuse exactitude.

Tookey trouve parfait le procédé de réduction par le fer métallique. On fait digérer la solution chlorhydrique des deux métaux à une douce chaleur avec une mince feuille de fer, pur jusqu'à dissolution complète du fer ; on ajoute alors une quantité considérable d'eau froide, on recueille l'antimoine sur un filtre taré, on le lave et on le sèche ; on le débarasse alors des traces de fer, par digestion avec de l'acide chlorhydrique froid et dilué ; on le dessèche à l'étuve et on le pèse sous forme d'une poudre grise. L'étain est précipité de la liqueur filtrée par l'hydrogène sulfuré ; on sèche le protosulfure d'étain et on le convertit en bioxyde en le chauffant avec précaution.

Alliages d'antimoine, d'étain et de plomb. — *Tookey* utilise la volatilité des chlorures d'étain et d'antimoine et la fixité du chlorure de plomb pour effectuer la séparation de métaux dans cet alliage. A cet effet il introduit 1 gramme de l'alliage dans un renflement soufflé au milieu d'un tube peu fusible et muni de deux tubes recourbés à des angles de 45° dans des directions opposées, l'un dirigé en haut pour introduire l'alliage, et l'autre en bas pour recueillir les produits volatils dans l'eau. Après avoir versé sur l'alliage une quantité suffisante d'acide nitrique, on ferme le tube entonnoir et on laisse l'oxydation s'effectuer à une température modérée. Quand le tout est converti en une masse parfaitement blanche, on chasse l'excès d'acide en faisant passer à travers l'appareil un léger courant d'air et en même temps on chauffe modérément. On fait alors passer lentement à travers le tube un courant de gaz acide chlorhydrique sec, l'extrémité inférieure du tube étant plongée dans

une petite quantité d'eau. Quand la masse se liquéfie par l'absorption du gaz, on chauffe doucement; les chlorures d'antimoine et d'étain distillent et se condensent dans l'eau, tandis que le chlorure de plomb reste dans l'ampoule. Quand la distillation est presque terminée, on chauffe plus fortement pour chasser les dernières traces de bichlorure d'étain; et enfin on chauffe jusqu'à fusion le chlorure de plomb, alors parfaitement débarassé d'étain et d'antimoine; on le retire alors du tube et on le convertit en sulfate; on le pèse dans cet état. L'étain et l'antimoine qui se trouvent dans le liquide distillé sont séparés par le fer comme il a été dit ci-dessus.

ARROW-ROOT

Syn. anglais, Arrow-Root.

— allemand, Pfeilwurzelstaerke.

L'arrow-root est une fécule qui a une grande analogie avec l'amidon ordinaire et la fécule de pomme de terre; mais on lui mélange souvent ces deux dernières substances, à cause de leur moindre valeur. Si ces substances se trouvent en grande quantité dans le mélange, on peut facilement découvrir la fraude par un examen attentif de l'échantillon à l'œil nu, ou bien à l'aide du microscope, si elles s'y trouvent en proportion moins considérable. Les grains de fécule de pomme de terre sont de forme irrégulière, de dimensions variées, tandis que l'arrow-root est constitué par des grains ovoïdes et tous de même grosseur; leur surface est douce et unie. Quant à l'amidon ordinaire, on reconnaît sa présence par l'examen microscopique. On voit qu'il consiste en grains de dimensions plus considérables et d'une apparence terne, tandis que les grains d'arrow-root sont brillants, perlés et plus petits. Le mélange de fécule de pomme de terre à l'arrow-root lui donne une saveur âcre, terreuse, désagréable; mais ce n'est là qu'un indice insuffisant, parce que l'arrow-root mal préparé acquiert quelquefois une saveur désagréable, due à la matière résineuse contenue dans la cuticule de la plante qui le fournit, et qu'aucun traitement subséquent ne peut enlever. Comme la pâte que forme l'arrow-root avec l'eau est inodore, tandis que celle provenant de l'amidon ordinaire et de la fécule de pomme de terre à une odeur particulière, on peut ainsi généralement distinguer la présence de ces dernières substances. La meilleure méthode cependant pour découvrir la substance frauduleusement introduite dans le mélange consiste à triturer une partie de l'échantillon suspect avec une partie et demie ou deux parties d'acide chlorhydrique concentré, ou avec de

l'acide nitrique dilué, de densité 1,10 qui produira immédiatement une gelée transparente ou mucilage s'il y a de la farine ou de la fécule. Au contraire, si l'arrow-root est pur, le mucilage ainsi produit sera blanc et opaque. La farine de riz se comporte cependant avec ce réactif exactement comme l'arrow-root. Le microscope seul permet de distinguer ce mélange, les grains de riz ayant une apparence fine, aciculée et cornée, caractère sur lequel on peut difficilement se méprendre.

On peut aussi facilement reconnaître la présence de la fécule en arosant l'arrow-root suspect avec de l'acide chlorhydrique. L'arrow-root pur ainsi traité ne donne aucune odeur ; mais s'il est falsifié avec de la fécule, il dégage une odeur analogue à celle de l'alcool amylique.

ARGENT .

Syn. anglais, Silver.
— allemand, Silber.

L'argent est le plus blanc des métaux. Quand on l'a précipité d'une solution par une lame métallique, une lame de cuivre par exemple, l'argent se présente sous forme d'une masse spongieuse composée de grains cristallins ; on peut lui rendre la cohésion par le laminage ou le martelage.

Quand il est fondu et refroidi lentement, l'argent cristallise en octaèdres volumineux ou en cubes.

Il est inodore et sans saveur, un peu plus dur que l'or, mais moins que le cuivre. Après l'or, c'est le plus ductile et le plus malléable des métaux. L'argent fond à 1022°. Fondu en vase clos, il ne se volatilise pas, mais s'il se trouve exposé à un courant d'air ou de gaz, il se volatilise rapidement. L'argent pur en fusion peut absorber vingt-deux fois son poids d'oxygène, mais une petite proportion d'or ou de cuivre suffit pour empêcher cette absorption. L'argent, par refroidissement, en abandonnant l'oxygène, se boursoufle en produisant une surface rugueuse ou une sorte de végétation métallique : on dit qu'il *roche*. L'analyse des alliages d'argent est faite soit par coupellation, soit par voie humide.

Dosage de l'argent dans les alliages (voie humide). — Le titrage des alliages d'argent par une solution de chlorure de sodium peut être effectué de trois manières différentes : 1° l'argent peut être précipité par un excès de chlorure alcalin, et le poids du chlorure d'argent produit indique la proportion d'argent ; 2° la quantité de chlorure de sodium dans un poids donné de sa solution aqueuse étant connue, la quantité d'argent dans l'alliage peut être déterminée en

observant le poids du chlorure alcalin nécessaire pour précipiter tout l'argent; 3° la quantité de chlorure de sodium dans un volume donné de sa solution aqueuse étant connue, la quantité d'argent dans l'alliage peut être déterminée en observant le volume de la solution de chlorure alcalin nécessaire pour la précipiter.

La dernière de ces méthodes a été proposée par *Gay-Lussac* en 1829, et comme elle est très simple et très exacte, elle a été généralement adoptée en Europe et en Amérique pour l'essai des lingots et des monnaies d'argent. On opère de la manière suivante (*Pelouze et Fremy*) :

A) *Préparation d'argent pur.* — On dissout dans l'acide nitrique une certaine quantité d'argent ordinaire. S'il reste un résidu, on le sépare par décantation, on dilue la solution avec de l'eau et on précipite par un léger excès de chlorure de sodium. Le chlorure d'argent qui en résulte, après avoir été bien lavé et séché, est réduit au rouge dans un creuset de terre, avec un mélange de craie et de charbon dans la proportion de 70,4 parties de craie et 4,2 de charbon pour 100 parties de chlorure d'argent sec.

L'argent réduit forme un bouton au fond du creuset; on l'enlève, on le lave bien et on le redissout dans l'acide nitrique; puis on précipite de nouveau la solution avec du sel ordinaire, et le chlorure est encore réduit avec de la craie et du charbon. Le métal est alors parfaitement pur. On le met en grenailles ou on le réduit en feuilles minces, pour faciliter sa dissolution dans l'acide nitrique.

B) *Préparation d'une solution normale de chlorure de sodium.* — On peut préparer une solution normale de chlorure de sodium en dissolvant 5^{gr},414 de sel pur dans un litre d'eau distillée à 15°; 100 centimètres cubes de cette solution précipiteront exactement 1 gramme d'argent pur. Il vaut mieux cependant préparer la liqueur normale avec le sel de cuisine ordinaire. Dans ce but, on en dissout 200 ou 300 grammes dans environ 2 litres d'eau; on évapore quelques grammes de la solution pour déterminer la proportion exacte de sel qu'elle contient, et on dilue alors la solution avec une quantité d'eau distillée telle qu'il la faudrait en supposant le sel pur. On dissout 1 gramme d'argent pur dans de l'acide nitrique pur et la solution est précipitée avec les précautions nécessaires par 100 centimètres cubes de la solution saline; mais comme le sel n'est pas pur, la quantité ne sera pas suffisante pour précipiter complètement l'argent, et il sera nécessaire d'ajouter un certain nombre de centimètres cubes d'une solution saline normale décime dont on connaît la composition exacte. Le volume de cette solution qui a été nécessaire pour compléter la précipita-

tion de l'argent est noté, et on calcule combien à la première solution il faut en ajouter pour la rendre normale. On répète l'essai deux ou trois fois pour s'assurer de l'exactitude du résultat.

Cependant il n'est pas nécessaire que 100 centimètres cubes de la solution saline précipitent exactement 1 gramme d'argent pur. Il suffit qu'elle s'en approche beaucoup et que la quantité exacte d'argent précipité soit connue.

C) *Préparation de la solution normale décime.* — 100 centimètres cubes de la solution normale sont versés dans un flacon de la capacité d'un litre qu'on achève de remplir avec de l'eau distillée, et on mélange bien. Il est évident qu'un litre, ou 1000 centimètres cubes, de cette solution seront nécessaires pour précipiter 1 gramme d'argent pur, et que 1 centimètre cube précipitera un milligramme d'argent.

D) *Préparation de la solution normale décime d'argent.* — On dissout 1 gramme d'argent pur dans 5 ou 6 grammes d'acide nitrique pur, et la solution est diluée avec de l'eau distillée, de façon à l'amener exactement au volume d'un litre.

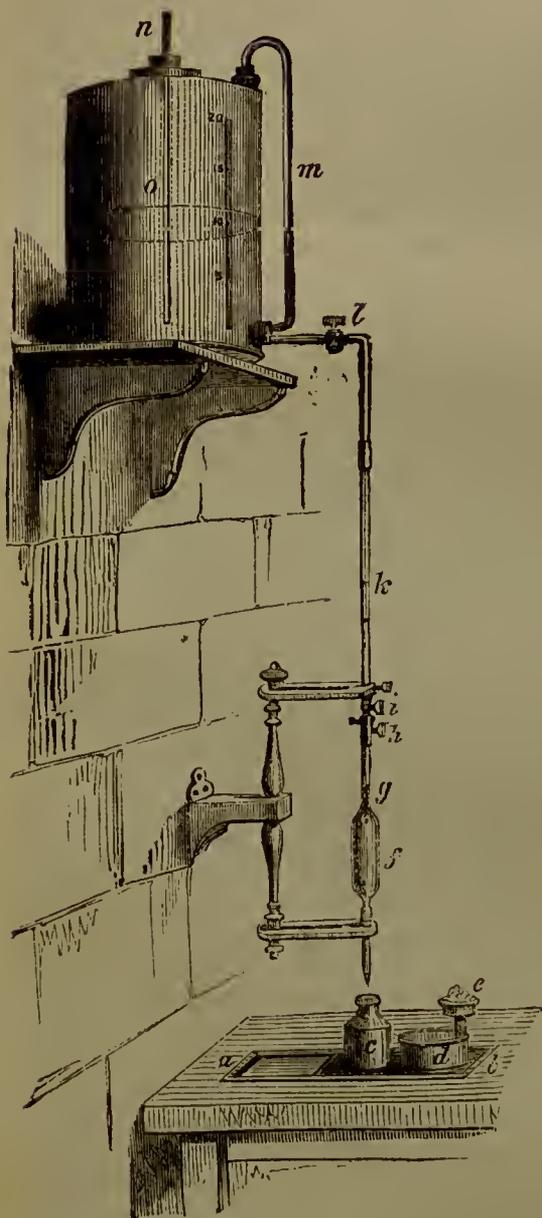


Fig. 15.

La solution normale décime d'argent et la solution normale décime de sel sont ainsi préparées de telle sorte qu'en les mélangeant ensemble à volumes égaux, il ne reste dans la liqueur ni chlorure de sodium ni nitrate d'argent, mais seulement du nitrate de soude en solution et du chlorure d'argent précipité.

Dans les laboratoires où l'on fait constamment des essais d'argent par voie humide, on prépare de grandes quantités de solution saline normale en même temps, et la pipette est maintenue par un support comme on le voit dans la figure 15, où *o* représente le réservoir contenant la solution saline normale, et *n* un tube à travers lequel l'air passe quand l'appareil fonctionne. La solution sort du réservoir par le tube recourbé *l*, muni d'un robinet. La pipette *gf* est mise en communication avec le tube recourbé par le tube *k*, dans lequel est inséré un thermomètre ; *i* est un robinet qui sert à établir une communication entre le tube *lk* et la pipette. L'appareil *ab* est employé pour vider la pipette plus facilement et plus exactement ; le chariot *cd* glisse en avant et en arrière entre deux rainures, et son mouvement dans les deux sens est limité par les arrêts *a* et *b*. Comme on le voit dans la figure, le vase à expérience *c* est directement au-dessous de l'extrémité inférieure de la pipette, d'où la liqueur sort sans mouiller le col ou les parois du vase ; *d* est un petit vase pour recevoir l'excès de la solution saline, et *e* est une petite éponge ajustée de telle sorte que quand le chariot, ayant glissé dans les rainures, est arrêté par l'arrêt *a*, l'éponge appuie justement sur la partie inférieure de la pipette. Pour remplir la pipette, on ferme son ouverture inférieure avec le doigt, et les robinets *l* et *i* étant ouverts, la solution venant du réservoir pénètre dans la pipette, et l'air s'échappe par une ouverture pratiquée à la partie inférieure de l'obturateur *h*. La pipette étant remplie et l'ouverture fermée, on retire le doigt, et on met l'éponge en contact avec l'ouverture ; on tourne alors doucement le robinet de l'obturateur *h* et on laisse la liqueur s'écouler de la pipette jusqu'à ce que le trait *g* soit atteint ; on ferme alors l'obturateur, et la dernière goutte ayant été enlevée par l'éponge, la burette reste remplie exactement avec 100 centimètres cubes de la solution saline.

Avant d'appliquer ce procédé à l'analyse des alliages d'argent, il est nécessaire de connaître approximativement le titre de la pièce à essayer, c'est-à-dire d'opérer sur une quantité contenant près d'un gramme d'argent. Un essai préalable sur 1 gramme d'alliage avec la solution saline normale donnera le renseignement voulu.

Supposons, par exemple, qu'on ait à examiner une pièce

de monnaie qui, d'après la loi, doit avoir pour titre $\frac{897}{1000}$ d'argent. La quantité qui doit être prise pour représenter un gramme d'argent est indiquée par la proportion suivante $\frac{897}{1000} = \frac{1000}{x}$, d'où $x = 1,115$. On dissout par conséquent, à l'aide d'une douce chaleur, 1 115 grammes d'alliage dans 5 ou 6 centimètres cubes d'acide nitrique pur ; on introduit la solution dans le flacon *c* (fig. 15) et on y verse le contenu

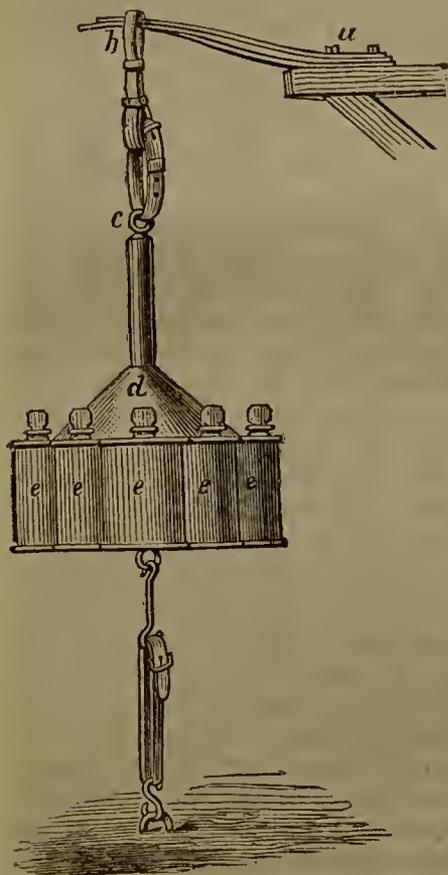


Fig. 16.

de la pipette. On bouche alors le flacon et on agite vivement pendant deux ou trois minutes ; si on n'a qu'un ou deux essais à faire, on agite à la main, mais quand on opère sur plusieurs échantillons, on a recours à l'agitateur (fig. 16). Il se compose d'un cadre *d* muni d'une série de compartiments *e, e, e*, etc. Chacun de ces derniers contient exactement un flacon. Le cadre est suspendu à un ressort d'acier *ab* par deux forts ressorts en caoutchouc vulcanisé. On fixe les bouchons des flacons, on saisit l'appareil par la poignée *cd* et on agite vivement pendant deux ou trois minutes. Le chlorure d'argent est bientôt complètement précipité, laissant le liquide surnageant tout à fait clair. On laisse alors tomber dans le flacon 1 centimètre cube de la liqueur saline décime à l'aide d'une pipette. Cette

pipette est un petit tube ouvert aux deux bouts, l'ouverture inférieure est considérablement rétrécie. La pipette porte deux traits correspondant à 1 et 2 centimètres cubes ; elle passe à travers le bouchon et pénètre jusqu'au fond du flacon contenant la liqueur décime saline. De cette façon, on peut retirer facilement la quantité voulue de liqueur. On applique le doigt sur la partie supérieure de la pipette.

puis on la retire du flacon et en laissant sortir la liqueur goutte à goutte par la partie inférieure, en soulevant avec précaution le doigt jusqu'à ce qu'on arrive au trait indiquant qu'il y a exactement un centimètre cube. Si la solution contenait de l'argent, il se formerait un nuage blanc ; alors on agite de nouveau le flacon et on y introduit un deuxième centimètre cube de la solution décime saline. Supposons qu'on y ait ajouté ainsi 3 centimètres cubes et que le quatrième n'ait pas produit de trouble, on se demande si la totalité ou seulement une partie du troisième centimètre cube ont été nécessaires. Mais comme cette question ne peut pas être résolue, on prend, comme quantité réelle la moitié du troisième centimètre cube ; l'erreur provenant de cette mesure arbitraire ne peut pas s'élever à plus d'un demi-milligramme puisque 1 centimètre cube de la liqueur saline décime correspond à 1 milligramme d'argent. Le résultat de l'essai est alors le suivant :

(1) 100 centimètres cubes de la liqueur saline normale équivalent à 1 gramme d'argent ; (2) 2,5 centimètres cubes de la liqueur normale saline décime équivalent à 2,5 milligrammes d'argent, la quantité d'alliage soumis à l'analyse contient par conséquent 1,000 grammes \times 0,0025 = 1,0025 d'argent. On trouve donc le titre de l'alliage par la proposition suivante :

$$\frac{1\ 115}{1\ 000} = \frac{1000}{x}, \text{ d'où } x = 0\ 899 \text{ ou le titre de l'alliage } \frac{899}{1000}.$$

Maintenant, supposons qu'après l'introduction du premier centimètre cube de la liqueur décime salée, il n'y ait pas eu de nuage blanc, cela prouve que la totalité de l'argent a été précipitée par les 100 centimètres cubes de la liqueur normale saline, et que cette quantité a été probablement trop forte. Pour s'en assurer, le centimètre cube de la liqueur décime saline qui vient d'être ajouté est neutralisé par 1 centimètre cube de la liqueur décime d'argent, et on agite la solution jusqu'à ce qu'elle soit claire. L'opérateur ajoute alors successivement et par centimètres cubes la liqueur décime d'argent, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de nuage blanc. Supposons que ce nuage cesse de paraître à l'addition du quatrième centimètre cube ; alors, comme on l'a dit plus haut, on prend la moitié du troisième centimètre cube, comme représentant la quantité réelle qui a suffi, les 1^{er}, 115 d'alliage contiennent donc 1 0000 — 0 0025 = 0 9975 d'argent, et le titre est donné par la proportion $\frac{1\ 115}{1\ 000} = \frac{1000}{x} = 0\ 8946$, qui est au-dessous du titre légal français, c'est-à-dire 0 897.

Les variations de température donnent lieu à des dilata-tions et à des contractions dans le volume de la liqueur saline normale ; pour obvier à cet inconvénient, Gay-Lussac a construit une table de corrections. Cependant il est pré-férable, quand on doit faire une série d'essais, de faire en même temps un essai préalable avec un gramme d'argent pur ; la valeur exacte de la liqueur normale est ainsi déter-minée, et tous les essais faits le même jour doivent être corrigés d'après l'écart de la valeur réelle indiquée par l'essai préalable.

Le seul métal qui nuise à l'exactitude de ce procédé est le *mercure*, mais sa présence dans les alliages d'argent est rare. S'il s'y rencontrait cependant, il serait précipité en même temps que le chlorure d'argent par le chlorure de sodium et à l'état de *calomel* (protochlorure de mercure). Pour éviter cet inconvénient *Leval* recommande de sursaturer la solution nitrique par l'ammoniaque caustique, puis d'ajouter la liqueur normale et de sursaturer ensuite l'excès d'ammoniaque par l'acide acétique. Il dit que par cette modification il peut, en présence ou non du cuivre, doser exactement de l'argent contenant un dixième en poids de mercure. *Gay-Lussac* a simplifié ce procédé en ajoutant à la solution nitrique de l'alliage l'ammoniaque et l'acide acétique en une seule fois, mais en quantité suffisante pour saturer la totalité de l'acide nitrique, soit en combinaison avec l'argent, soit à l'état libre. Il a trouvé que l'acétate de soude répond tout aussi bien au but que l'acétate d'ammoniaque. Toutes ces opérations doi-vent être exécutées assez rapidement, parce que le chlorure d'argent se décompose à la lumière ; il se réduit à l'état mé-tallique en donnant une coloration noirâtre. Le chlore se dégage de la solution et précipite l'argent qui s'y trouve encore à l'état d'azotate. On y trouverait donc beaucoup moins d'argent qu'il n'y en a en réalité.

Dosage de l'argent dans les alliages. — Méthode par voie sèche. — Coupellation. — Cette méthode est fondée sur la propriété que possède l'argent d'être inoxydable et presque fixe au rouge, tandis que le cuivre, en présence du plomb, s'oxyde et forme avec l'oxyde de plomb un verre fusible qui est absorbé par la coupelle tandis que l'argent est retenu, comme sur un filtre, sous forme d'un globule ou bouton métallique bril-lant. Les meilleures coupelles sont faites avec un mélange de cendres d'os et de bouleau soigneusement lavées. On les pré-pare de la manière suivante : la cendre, légèrement humectée, est mise dans un moule en bronze un peu plus profond que la coupelle que l'on veut faire ; dans ce moule est placé un pilon en acier bombé et poli, qu'on frappe alors vivement avec un marteau. L'opérateur doit prendre soin de mettre

dans le moule de la cendre en quantité suffisante pour faire la coupelle d'un seul coup : autrement elle pourrait se séparer en couches lorsqu'on la chaufferait. La petite capsule ainsi fabriquée est desséchée avec grand soin et chauffée au rouge avant d'être employée. Une partie en poids de la coupelle absorbe pendant l'opération l'oxyde formé par deux parties de plomb. L'essayeur a ainsi un guide pour la dimension de la coupelle nécessaire à n'importe quel essai particulier.

La proportion de plomb nécessaire varie avec celle du cuivre dans les alliages ; il est indispensable par conséquent, avant de faire l'essai définitif, de déterminer approximativement le titre de l'argent. Dans le cas d'une pièce de monnaie, on en connaît généralement assez bien le titre, mais dans tous les cas, le titre de l'argent doit être déterminé par coupellation avec 0^{sr},100 d'alliage et 1 gramme de plomb. Le poids du bouton obtenu fournit une approximation assez grande, et d'après cet essai préliminaire on détermine la quantité de plomb à ajouter en se reportant à la table suivante construite par M. *Darcet*. La quantité d'alliage habituellement employée est 1 gramme, le poids du bouton en milligrammes indique le titre en alliage ; ainsi un bouton pesant 0^{sr},900 représente un alliage de $\frac{900}{1000}$.

Table montrant la quantité de plomb nécessaire pour la coupellation de divers alliages d'argent et de cuivre.

TITRE de l'argent.	QUANTITÉ DE CUIVRE dans l'alliage.	QUANTITÉ DE PLOMB nécessaire.	QUANTITÉ DE PLOMB proportionnellement à celle du cuivre.
1000	0	0,30	
950	50	3	
900	100	7	60 à 1
800	200	10	70 à 1
700	300	12	50 à 1
600	400	14	40 à 1
500	500	16 à 17	35 à 1
400	600	16 à 17	32 à 1
300	700	16 à 17	27 à 1
200	800	16 à 17	23 à 1
100	900	16 à 17	20 à 1
Cuivre pur	1000	16 à 17	18 à 1
			16 à 1

Exemple. — Supposons qu'on ait à analyser une pièce d'argent dont le titre approximatif soit $\frac{900}{1000}$. La quantité de plomb indiquée dans la table, c'est-à-dire 7 grammes, est placée

dans la coupelle, qu'on introduit dans le moufle et qu'on chauffe au rouge vif dans le fourneau à coupellation. Quand le plomb est fondu et sa surface brillante, on introduit dans la coupelle 1 gramme de l'alliage enveloppé dans une feuille de plomb *pur*; il entre bientôt en fusion et la surface de la masse liquide, qui était d'abord plane, devient peu à peu convexe; elle présente ainsi l'apparence d'une goutte d'huile. L'oxyde de plomb fondu est absorbé rapidement par la coupelle et une portion se volatilise et s'échappe par le moufle sous forme de fumées. Quand le volume de l'alliage est réduit environ aux deux tiers, on rapproche la coupelle vers l'ouverture du moufle. La surface du bouton perd bientôt son brillant, et des bandes irisées apparaissent à la surface, produites par des couches très minces d'oxyde de plomb. On rapproche encore la coupelle de l'ouverture du moufle, dans le but de diminuer la température du bouton qui, à ce moment est agité d'un rapide mouvement circulaire: ce mouvement cesse brusquement, et le bouton après avoir produit un vif jet de lumière appelé *éclair*, devient blanc et fixe. Le bouton au moment de l'éclair doit être recouvert avec une autre coupelle qu'on a conservée chaude dans ce but; autrement une partie du métal serait perdue par projection. Ce phénomène paraît provenir de l'échappement brusque de l'oxygène que l'argent a mécaniquement absorbé lorsqu'il était en fusion. Si le bouton est refroidi trop rapidement, il se forme une croûte à la surface tandis que la portion intérieure reste liquide, et lorsque cette dernière portion se solidifie, la croûte est brisée par l'expansion soudaine du métal et de petits tubes ou globules du métal sont chassés par la sortie brusque du gaz, phénomène du *rochage*. La coupelle encore couverte est retirée du moufle, et quand le bouton est refroidi, on le détache, on le brosse et on le pèse. Si l'essai a réussi, le bouton n'adhère pas beaucoup à la coupelle, sa surface est propre, brillante et convexe; mais s'il a été trop fortement chauffé, il est difficile à détacher, et sa surface est terne et irrégulière. L'adhérence du bouton à la coupelle et l'aplatissement de sa surface peuvent aussi provenir d'une quantité trop faible de plomb.

Dans la figure 17, A est le moufle sur chaque côté duquel se trouve une fente *o o*. La dimension de ce moufle est proportionnelle à celle du fourneau, un moufle d'une dimension convenable doit pouvoir contenir 6 ou 8 coupelles. Le moufle quand il est introduit dans le fourneau, est disposé de telle sorte que son extrémité fermée est supportée par une brique réfractaire K, et son extrémité ouverture correspond exactement avec l'ouverture *d* du fourneau; il est luté aux parois de ce dernier avec un peu d'argile humide. Le com-

busible (charbon de bois ou coke), est introduit par l'ouverture *f* qu'on ferme pendant l'opération au moyen de la porte *G*. L'intérieur du moufle est ainsi constamment traversé par un courant d'air et le tirage du fourneau est augmenté par l'étroite cheminée *H*.

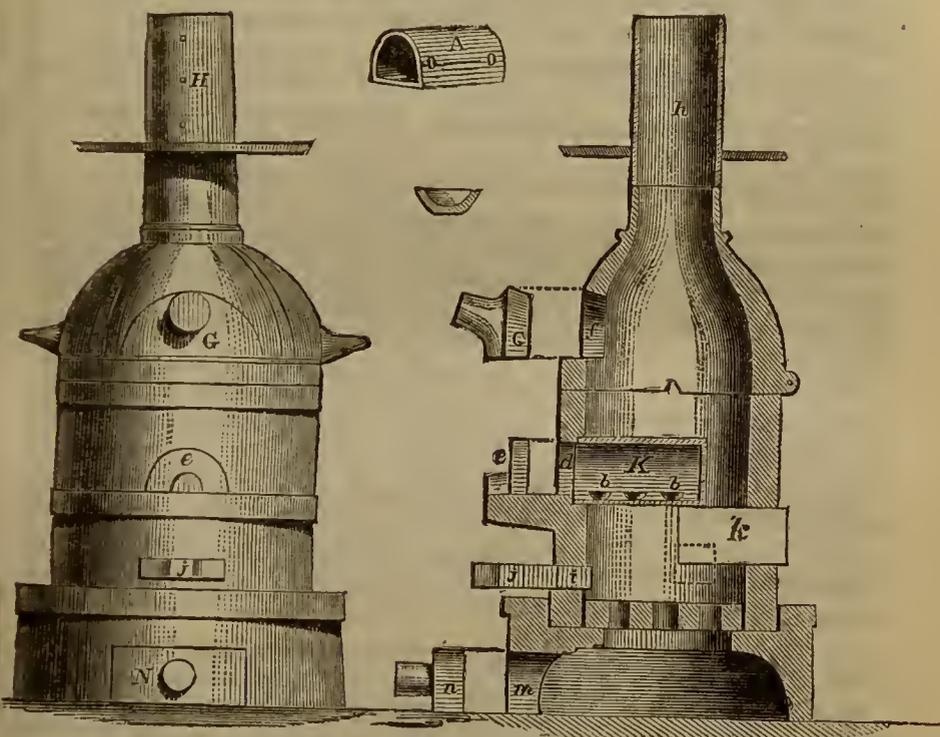


Fig. 17

Le fourneau ayant été allumé en introduisant du charbon allumé par l'ouverture *i*, et toutes les ouvertures excepté celle du cendrier étant closes, on porte le moufle au rouge. Les coupelles qu'on avait mises préalablement à sécher sur le bord de la cheminée sont alors placées à l'aide de pinces d'os. On ferme alors l'ouverture *d*; les coupelles se trouvent bientôt à la température du moufle; à ce moment on retire la porte et on introduit avec précaution les matières dans les coupelles à l'aide de légères pinces d'acier.

D'une série d'expériences faites d'abord par *Tillet*, confirmées et amplifiées par d'Arcet, on peut tirer les conclusions suivantes.

(1) Par la coupellation la quantité d'argent trouvée est tou-

jours un peu faible, parce qu'une portion se volatilise et une autre portion est absorbée par la coupelle.

(2) Le bouton n'est pas de l'argent pur, mais contient du plomb et du cuivre. Une analyse par voie humide montre qu'en moyenne 1 000 parties du bouton contiennent 4 parties de métaux étrangers.

(5) Plus l'alliage contient de cuivre, plus il faut de plomb, cependant cette règle n'est applicable qu'aux alliages dont le titre est au-dessus de $\frac{500}{1000}$. Du cuivre contenant quelques millièmes d'argent ne demande pas plus de plomb qu'un poids d'un alliage dont le titre est $\frac{500}{1000}$.

Le bismuth dans la coupellation se comporte de la même manière que le plomb, M. *Claudet* a dressé un tableau montrant les proportions qui doivent être employées dans des alliages de titres différents jusqu'ici ces faits n'ont reçu aucune application.

Pour estimer la perte subie pendant la coupellation, on a quelquefois recours à une « table de correction », mais on ne peut la faire exacte, parce qu'une telle table implique certaines conditions invariables qui ne peuvent pas toujours être remplies dans la pratique. Il est préférable à chaque série d'essai de faire un essai préalable avec de l'argent pur. L'essai témoin est placé dans le moufle à côté des autres essais. Supposons par exemple qu'on ait à faire un essai avec une pièce de monnaie dont le titre approximatif est $\frac{950}{1000}$; on place 950 milligrammes d'argent pur et 50 de cuivre dans une coupelle qu'on introduit dans le moufle à côté de l'alliage.

Supposons qu'après la coupellation l'essai témoin ait perdu 2 milligrammes, on déduit cette quantité du poids du bouton fourni par l'alliage. Ces essais témoins sont surtout utiles lorsque l'alliage contient de l'or, du platine ou du palladium, car ces métaux tendent à augmenter le poids du bouton.

Des expériences ont été faites par M. *Hamley*. (*Chem. gaz.*, vol. XV, p. 185) pour savoir si la perte d'argent par la coupellation est la même quand on emploie une quantité variable avec une proportion constante de plomb, et pour connaître aussi la perte d'argent dans la coupellation lorsqu'on emploie une proportion graduellement croissante de plomb. Voici les conclusions tirées de ces expériences :

1° La perte d'argent augmente très légèrement à mesure que diminue le poids du métal soumis à la coupellation, pourvu que la proportion de plomb employée soit constante.

2° Une proportion croissante de plomb produit une augmentation dans la perte d'argent. Selon *Field* (*Chem. New.*, vol. I, page 277) la présence du *cuivre* exerce une influence notable sur la perte de l'argent pendant la coupellation. Quand il existe à l'état de sulfure double avec du cuivre, la perte est très apparente, et à un tel point, que dans l'essai de ces sulfures doubles, *Field* a jugé nécessaire d'abandonner la méthode habituelle et d'adopter la suivante. On pulvérise finement ces sulfures et on les fait digérer dans de l'acide nitrique concentré. On étend la solution avec une assez grande quantité d'eau et on y ajoute une ou deux gouttes d'acide chlorhydrique. On chauffe doucement, on laisse s'éclaircir la liqueur surnageante et on filtre. Le résidu sur le filtre est formé de matières terreuses insolubles et de chlorure d'argent. On le dessèche, et la plus grande partie est mélangée dans un mortier avec du carbonate de soude, une petite quantité de litharge et 2 ou 3 décigrammes de bitartrate de potasse. On place dans un creuset environ la moitié du mélange puis on plie le filtre et on le place sur la poudre. On introduit alors le reste du mélange et on recouvre le tout avec un peu de borax fondu. On chauffe doucement le creuset dans un fourneau et on obtient un bouton de plomb argentifère que l'on traite par le procédé ordinaire de la coupellation.

Parmi les diverses autres méthodes usitées pour la séparation de l'agent du cuivre, nous en citerons spécialement deux :

La *première* consiste à fondre le cuivre argentifère avec deux parties et demie de plomb et à couler la masse fondue en rondelles épaisses. On introduit alors ces rondelles dans un fourneau de construction particulière, et on élève la température à un degré suffisant pour fondre l'alliage d'argent et de plomb, mais insuffisant pour fondre le cuivre. Par le refroidissement on trouve tout l'argent combiné au plomb, dont on le sépare par coupellation.

La *seconde méthode* consiste à dissoudre le cuivre argentifère au moyen de l'acide sulfurique, dans une capsule de platine et à précipiter l'argent de la solution au moyen de lames de cuivre. L'argent, précipité sous forme d'une poudre grise métallique, est lavé, puis fondu avec un mélange de nitre et de borax, on le sépare ainsi du cuivre qui peut avoir été précipité avec lui. Cette méthode offre deux avantages :

1° le cuivre est retiré sous une forme commerciale (vitriol bleu, ou sulfate de cuivre), et 2° l'or, dans la proportion de $\frac{1}{1000}$ à $\frac{1}{120}$, est recueilli à l'état métallique n'étant pas dissous par l'acide sulfurique. Pour évaluer la proportion d'argent

dans un alliage (le plomb commercial par exemple), *Pisani* met à profit ce fait que l'iodure d'amidon est décoloré quand on le verse dans les solutions de certains sels, tandis que dans d'autres il conserve sa couleur. La décoloration est produite par l'*argent*, le *mercure*, les *protosels d'étain*, *d'antimoine*, *d'arsenic*, de *fer* et de *manganèse* et le *chlorure d'or*.

Les sels de plomb et de cuivre n'ont aucune action sur lui. Par conséquent, pour déterminer la proportion d'argent dans un alliage, on verse une solution titrée d'iodure d'amidon dans la solution jusqu'à ce que la dernière goutte soit décomposée et colore le liquide en bleu d'une façon permanente.

Au lieu de faire une solution titrée d'iodure d'amidon, *Field* dissout de l'iode dans de l'iodure de potassium et le verse dans la solution du sel d'argent, à laquelle on ajoute préalablement un peu d'eau amidonnée. L'alliage argentifère est dissous dans l'acide nitrique et doucement évaporé presque à siccité; on y introduit un léger excès de carbonate de soude et on dissout le carbonate d'argent dans de l'acide acétique très faible. On y ajoute quelques gouttes d'eau amidonnée, puis on verse goutte à goutte à l'aide d'une burette l'iodure de potassium iodé. Quand les deux liquides sont en contact, un anneau bleu brillant se forme qui disparaît immédiatement par l'agitation et l'iodure d'argent jaune est précipité. Quand il y a production d'une teinte bleue permanente, il ne reste plus d'argent en solution. On emploie trois burettes : dans la première, chaque division correspond à $\frac{1}{10}$ de gramme; dans la deuxième à $\frac{1}{100}$ et dans

la troisième à $\frac{1}{1000}$. Quand il est évident que la plus grande partie de l'argent a été précipité par la solution de la première burette, on introduit une petite quantité de la deuxième et on termine avec la solution de la troisième burette.

On ne rencontre aucune difficulté pour les alliages d'argent et d'étain, mais la présence du mercure vicie complètement les résultats, car un sel de ce métal détruit le composé amidonné avec une grande facilité.

ASSA FŒTIDA

Syn. anglais, Stinking assa, assa fœtida.
— allemand, Teufelsdreck, stinkender assand.

L'assa fœtida est une gomme-résine d'une couleur jaune clair quand elle est récente, mais qui brunit en vieillissant.

On l'obtient, par incision, de la racine d'une plante (*Ferula assa foetida*) qu'on trouve surtout en Perse et en Syrie; le suc en est épaissi par évaporation.

L'assa foetida est en masses agglutinées plus ou moins volumineuses, d'une teinte brunâtre ou marron, parsemées de taches blanches ou violettes. Elle possède une odeur forte et très désagréable et une saveur analogue à celle de l'ail. Plus cette gomme-résine est récente, plus son odeur et ses autres propriétés sont accentuées. On doit la choisir propre, fraîche, d'une forte odeur et d'une couleur brun rougeâtre.

Une douce chaleur, même celle de la main, suffit pour ramollir l'assa foetida; et, quand on la projette sur le feu, elle brûle vivement avec une flamme pure et blanche, comme le camphre.

Cette gomme-résine est fréquemment falsifiée avec des gommes d'un prix inférieur, avec de la craie, de l'argile, du sable, etc. On peut reconnaître la présence de toutes ces impuretés en dissolvant un poids donné de la gomme dans un mélange d'alcool et d'un acide ou d'un alcali. Les impuretés sont insolubles et leur quantité peut être déterminée au moyen de la balance. Dans la gomme véritable le résidu insoluble ne doit pas dépasser 15 ou 16 p. 100. La densité de l'assa foetida est 1,527.

BAUME DE COPAHU

Syn. anglais, Balsam of copaiba.
— allemand, Copahiva balsam.

L'oléo-résine de copahu, appelée improprement baume de copahu, exsude principalement du *Copahifera multijuga* et du *Copahifera officinalis*.

Sa composition, donnée par Gerber et Stolze est la suivante :

Huile volatile	52,0	à	47,00
Acide copahivique	58,0	»	52,00
Résine visqueuse	1,65	»	2,15

Le baume de copahu est un liquide de consistance oléagineuse, d'une couleur blanc jaunâtre, d'une odeur désagréable et d'une saveur amère, âcre et nauséuse. Il s'épaissit et jaunit à l'air. Sa densité est 0,95. Il est parfaitement soluble dans l'alcool rectifié.

Le baume de copahu qui nous vient du Brésil est considéré comme le meilleur; celui qui nous vient de Colombie et qui est connu aussi sous le nom de *Copahu des Antilles* ou de *Maracaiibo*, est d'une consistance plus épaisse que le précédent,

Autrefois le baume de copahu était souvent falsifié avec des huiles fixes ; mais, comme il est entièrement soluble dans l'alcool rectifié, la fraude peut être mise en évidence en traitant le baume suspect par ce menstrue, qui laissera l'huile indissoute. Cependant cette falsification est rarement employée et, au lieu des huiles fixes ordinaires, on emploie presque constamment l'huile de ricin, qui est également soluble dans l'alcool.

Il y a différents procédés pour découvrir cette fraude.

Procédé de M. Adder. — Il consiste à mélanger le baume avec une solution de soude caustique et à agiter fortement le tout. La liqueur tout d'abord devient laiteuse ; mais si on la laisse au repos pendant quelques heures, le baume, s'il est pur, se sépare graduellement sans altération et finalement flotte sur la solution alcaline, qui est devenue transparente ; mais si le baume, contient de l'huile de ricin, il se forme une masse homogène savonneuse, d'une consistance épaisse et même solide.

Procédé de M. Henry. — Ce procédé consiste à faire bouillir avec de l'eau dans un vase, au contact de l'air, le baume suspect, soit 5 grammes dans 500 grammes d'eau environ. Après quatre ou cinq heures d'ébullition, le baume, s'il est pur, sera converti en une résine sèche, cassante et à cassure vitreuse ; mais s'il contient de l'huile de ricin, il restera sous forme d'une masse plus ou moins plastique, selon la quantité d'huile de ricin qui lui a été ajoutée.

Ce procédé est également applicable au baume de copahu falsifié avec une huile fixe quelconque.

On peut obtenir le même résultat par une méthode plus simple, qui consiste à laisser tomber une goutte du baume sur du papier et à le faire évaporer soigneusement au-dessus d'une lampe. S'il reste sur le papier une tache transparente et dure, le baume est pur ; dans le cas contraire, la couche de résine déposée sur le papier sera molle, et on remarquera autour d'elle une tache huileuse qui est due à l'absorption du corps gras par le papier.

Un autre procédé consiste à verser dans un verre de montre trois gouttes du baume à essayer, puis à verser à côté une goutte d'acide sulfurique concentré. Au point de contact, la masse devient jaunâtre, et si on l'agite avec une baguette de verre, la masse entière prend une couleur jaune safran. Si le baume contient de l'huile de ricin, il jaunit immédiatement, puis se décolore et prend l'apparence du miel blanc. Dans les deux cas la masse finit par être carbonisée par un contact prolongé.

Procédé de M. Blondeau. — Ce procédé consiste à triturer

1 partie de copahu avec 4 parties de carbonate de magnésie pulvérisée, puis on laisse le mélange au repos. Au bout de quelques heures il devient transparent et prend l'apparence d'un mucilage de gomme arabique ; mais, s'il s'y trouve de l'huile de ricin, le mélange reste trouble. On dissout alors la magnésie dans un acide, et le baume, s'il est pur, restera transparent ; dans le cas contraire, il sera opaque.

Le baume de copahu est quelquefois falsifié avec de la *terébinthine de Venise* ; dans ce cas il offre une consistance plus épaisse que s'il était pur. De plus, quand on le chauffe sur une lame de fer, l'odeur de la térébinthine est immédiatement rendue perceptible ; en outre, le baume de copahu ainsi falsifié adhère aux parois du flacon qui le contient, ce qui n'a pas lieu lorsqu'il est pur.

On falsifie aussi le baume de copahu avec de la *colophane*. Pour reconnaître cette fraude, on traite le copahu par l'alcool anhydre ; il se dépose de petits cristaux d'acide sylvique. Cette solution est précipitée en vert par le sulfate de cuivre, et en brun par la potasse et l'ammoniaque.

BENJOIN

Syn. anglais, Benzoïn.

— allemand, Bewzoe, Susser assand.

Le benjoin est une résine extraite par incision d'un arbre (*Styrax Benzoin*). On le trouve dans le commerce en morceaux gros, irréguliers, fragiles. Sa cassure offre un mélange de veines et de taches blanches, rouges et brunes, de dimensions variées. Le benjoin de qualité inférieure est presque complètement brun et contient beaucoup de débris végétaux, de sable et autres impuretés.

La meilleure qualité est rare ; sa cassure a l'apparence du marbre blanc.

On peut estimer la valeur du benjoin d'après la quantité d'acide benzoïque qu'il peut fournir.

Le bon benjoin contient de 15 à 18 p. 100 d'acide benzoïque que l'on extrait de la manière suivante, d'après Stoltze :

On dissout un poids donné de la résine dans 5 parties en poids d'alcool, on verse la solution dans une cornue et on y ajoute une solution de carbonate de soude dans 8 parties d'eau et 3 parties d'alcool, jusqu'à ce que la solution alcoolique du benjoin soit exactement neutralisée ; ce qu'on reconnaît au moyen du papier de tournesol. On ajoute à la liqueur une quantité d'eau égale au double du poids de

la résine sur laquelle on a opéré. On chasse l'alcool par distillation, et la liqueur qui reste dans la cornue contient l'acide benzoïque et la résine. On sépare cette dernière en décantant le liquide, et on lave. En la pesant, on voit qu'elle est égale à 80 ou 82 p. 100 du benjoin employé, si ce dernier est pur.

La liqueur décantée est alors traitée par l'acide sulfurique dilué, dans le but de précipiter l'acide benzoïque, qui peut être recueilli sur un filtre. On le lave soigneusement à l'eau froide et on le pèse.

On peut aussi déterminer la valeur du benjoin au moyen de la quantité d'acide benzoïque qu'on en retire par sublimation.

Certaines sortes de benjoin contiennent aussi de l'*acide cinnamique*.

La composition du benjoin est assez complexe. D'après Kopp, elle serait : acide benzoïque 14, résine $\alpha = 52$, résine $\beta = 25$, résine $\gamma = 5$, résine jaune rougeâtre = 0,8, impuretés et perte = 5,2.

BEURRE

Syn. anglais, Butter.
— allemand, Butter,

La matière grasse existe dans le lait à l'état de globules minuscules en suspension dans une solution de caséine et de sucre et entourée d'une mince enveloppe blanche, d'albumine coagulée probablement, ce qui les empêche de s'agglomérer et, par suite, de former des gouttes d'huile. Quand de la crème (qui contient un plus grand nombre de globules huileux et moins d'eau, que le lait) est chauffée, les globules viennent à la surface et, après un certain temps, déchirent leur enveloppe et se réunissent en une couche analogue à une matière grasse fondue. Cette union des globules est aussi produite par des moyens mécaniques comme dans le barattage ordinaire et cette opération est grandement facilitée par la présence d'un acide libre. C'est pourquoi, quand on veut baratter de la crème, on la laisse habituellement s'aigrir. Pendant cette opération la température de la crème augmente, et la matière grasse se réunit en petits grains et finalement en morceaux qui constituent le beurre. Quelquefois la totalité du lait est barattée, la proportion du beurre obtenue, dit-on, se trouve ainsi augmentée. Le travail, à la vérité, est beaucoup plus grand proportionnellement, grâce à la difficulté de maintenir en mouvement d'aussi grandes quantités de liquide.

Le beurre est constitué par la matière grasse du lait

intimement mélangée avec une proportion plus ou moins considérable de caséine et d'eau et un peu de sucre de lait; il contient habituellement en outre de la matière colorante et des substances aromatiques, provenant des plantes qui ont servi à nourrir la vache et qui donnent au beurre sa saveur particulière.

La proportion de matière caséuse contenue dans le beurre varie beaucoup; elle dépend entre autres du mode de préparation du beurre et de la nature des plantes qui ont servi de nourriture à la vache.

Selon Chevreul, le beurre frais, en moyenne, contient environ 5/6 p. 100 de matière grasse pure et environ 16 p. 100 de caséum, sucre et eau.

De ces substances la matière grasse du beurre peut être obtenue à l'état presque pur en faisant fondre le beurre à une température de 60° à 80°, en versant le liquide huileux dans de l'eau à la même température et en agitant à plusieurs reprises avec de nouvelles quantités d'eau aussi longtemps que l'on peut enlever des portions solubles. Après un certain temps et dans un lieu chaud on laisse la matière grasse fondue monter à la surface sous forme d'une huile transparente, presque incolore, qui par refroidissement se solidifie en une masse incolore. La matière grasse ainsi privée de ses impuretés azotées et autres peut être conservée sans rancir pendant un laps de temps bien plus considérable que le beurre ordinaire. En soumettant la matière grasse pure et solide à une pression considérable dans un linge à la température de 15°, on voit s'écouler une huile transparente, légèrement jaune, et une graisse blanche solide restera dans la toile. La première substance s'appelle *oléine* et la seconde *margarine*. Ces deux substances, qui constituent presque entièrement la matière grasse et pure du beurre, s'y rencontrent en proportions très variables.

Les autres substances fournies dans le beurre sont les acides butyrique, caprique et caproïque. Dans le beurre très frais, les acides ne se trouvent qu'en très petite quantité. Ainsi un échantillon de beurre fabriqué au mois de mai, analysé par *Bromeis* (*Johnston's Agricultural Chemistry*), a donné :

Margarine.	68
Oléine ou butyroléine.	50
Acide butyrique, caproïque et capri- que.	3
	<hr/> 100

Mais par l'exposition à l'air ils se forment graduellement dans le beurre, et c'est à leur présence que le beurre rance doit son odeur désagréable.

Le lait en moyenne donne de 4,5 à 5,5 p. 100 de beurre, et d'après le D^r *Tidy*, une vache peut en donner, à peu près 450 grammes par jour.

Falsification du beurre. — Les résultats suivants ont été obtenus par le D^r *C. Meymott Tidy*, dans des expériences dont le résultat a été lu à une réunion de la société des *Medical officers of Health*.

La première adulation est l'eau : 10 grammes de beurre pur séchés dans une capsule de platine tarée, pendant quelques heures à 104° perdent de 5 à 8 p. 100 d'eau. Mais en battant le beurre et en l'arrosant d'eau on a pu lui en incorporer 28 p. 100. Sur 150 échantillons de différentes provenances, le D^r *Tidy* a trouvé :

dans sept.	de 7 à 9 p. 100 d'eau ;
dans vingt et un.	de 9 à 10 —
dans trente-quatre.	de 10 à 15 —
dans quarante-deux.	de 14 à 17 —
dans dix-sept.	de 18 à 27 —
et dans neuf.	au delà de 27 —

Ainsi l'eau peut constituer une adulation très sérieuse du beurre.

La deuxième adulation est le sel.

Dans la préparation du beurre on y ajoute toujours du sel ; 4 p. 100 est une quantité moyenne.

Dans douze échantillons de beurres incontestablement purs le docteur *Tidy* a trouvé, par l'incinération simplement 5,2 p. 100 de sel.

Dans vingt-sept échantillons divers, il en a trouvé :

deux qui contenaient moins.	de 5 p. 100 de sel
deux qui en contenaient.	de 5 à 4 —
trois —	de 4 à 5 —
quatre —	de 5 à 6 —
dix —	de 6 à 7 —
deux —	de 7 à 8 —
un —	de 8 à 9 —
deux —	10 —
un —	17 —

Au-dessus de 7 p. 100, le D^r *Tidy* considère la proportion comme excessive.

Une autre adulation consiste à incorporer au beurre différentes graisses animales. Ces corps gras ne peuvent

être mélangés au beurre par voie de fusion, mais seulement à froid, de sorte que le mélange n'est jamais parfait. Les graisses contiennent de la stéarine, de la palmitine, etc., en quantité considérable, ce qui n'est pas le cas du beurre.

Pour déceler la présence de ces graisses on doit noter les points de fusion et de solidification du beurre. Le beurre fond à une température moyenne de 25° et se solidifie à 17° , tandis que le point de fusion et de solidification des autres graisses animales est généralement plus élevé.

La dégustation est aussi un moyen de vérifier la pureté du beurre.

Le beurre pur fond rapidement sur la langue, sans donner une sensation de granulations; mais quand il est falsifié avec d'autres graisses, il fond beaucoup plus lentement et produit une sensation granuleuse particulière au moment où les dernières particules disparaissent.

Le bon beurre a généralement une belle couleur jaune, complètement uniforme. Quand il est adultéré, la couleur est beaucoup plus pâle et marbrée, ce qui est dû à l'incorporation incomplète des autres graisses.

On doit généralement suspecter le beurre qui présente des marbrures. Lorsqu'on passe rapidement la lame d'un couteau propre dans du bon beurre, la surface produite est lisse et uniforme, tandis que dans le beurre impur, elle présente une apparence granulée.

Marche à suivre pour l'examen du beurre.

1^o On pèse 50 grammes de l'échantillon et on le place dans un tube à essai de $0^m,02$ de diamètre. On le fait fondre en mettant le tube dans l'eau bouillante et on place un thermomètre à boule fusiforme de telle façon que la boule se trouve au milieu de la graisse, à environ $0^m,02$ ou $0^m,05$ au-dessous de la surface, et on laisse le tout refroidir spontanément. Si la quantité d'eau contenue dans le beurre est considérable, elle se réunira dans le tube au-dessous de la matière grasse. La caséine se réunira aussi dans la partie inférieure du tube. On surveille la masse pendant son refroidissement et on note le moment où la solidification commence et celui où elle est complète.

Voici un programme des points de solidification :

Le *beurre pur* se fige entre 21 et 23° et la masse se solidifie à 15° .

La *graisse de bœuf* se fige à 26° et la masse se solidifie à 22° .

La *graisse de mouton* se fige à $29^{\circ},5$ et la masse se solidifie à 29° .

La *graisse de porc* se fige à 50° et la masse se solidifie

entre 21 et 26°, mais souvent elle reste molle comme du beurre à une température beaucoup plus basse.

Les mélanges de matières grasses ci-dessus se solidifient à des températures intermédiaires.

2° Déterminer la valeur du beurre par la différence de saveur et d'odeur entre l'échantillon primitif et l'échantillon qui a été fondu, puis refroidi.

5° Examiner plusieurs portions de l'échantillon primitif au moyen d'un bon microscope, en employant un objectif d'un quart ou d'un cinquième de pouce. Dans le beurre fait avec du lait ou de la crème on ne voit que les globules caractéristiques sphériques et lisses et les cristaux cubiques de sel. Les matières grasses solides du beurre se trouvent dans les globules à l'état de solution et ne sont pas reconnaissables séparément.

Si l'acide *stéarique* ou la *palmitine* s'y trouvaient séparément on le reconnaîtra à leurs cristaux fusiformes; la présence de ces cristaux est un signe caractéristique de graisses *fondues*.

D'autres substances, telles que l'amidon, la farine, l'huile de palme, les matières colorantes, etc., peuvent aussi à l'aide du microscope être distinguées du beurre ou d'autres graisses.

4° Examiner les mêmes portions avec le même objectif et avec un polariscope.

Les cristaux (5) à la lumière polarisée sont plus faciles à distinguer au microscope.

Des particules de graisse qui n'ont pas été fondues peuvent aussi être distinguées par leur action sur la lumière polarisée, par leur forme amorphe et par leurs membranes.

5° Répéter l'examen au microscope après l'addition de teinture d'iode, d'acide acétique et d'autres réactifs employés pour déceler les substances autres que la graisse.

6° Peser soigneusement une quantité convenable de l'échantillon, par exemple 50 grammes dans une capsule de porcelaine tarée, évaporer un bain-marie jusqu'à disparition complète de l'eau, et peser de nouveau. La différence dans la quantité d'eau pour les 50 grammes ne doit pas dépasser 25^r,25.

7° On dissout le résidu dans l'éther, on chauffe doucement jusqu'à dissolution complète de la matière grasse, on filtre sur un papier taré. On recueille la liqueur filtrée dans un flacon, puis on lave le vase et le papier filtré avec de l'éther jusqu'à ce qu'on ait employé de 160 à 170 grammes d'éther, et on laisse reposer le tout pendant quelque temps à une température de 18°.

8° Sécher le précipité sur le filtre et peser. On déduit le

pois du papier à filtre. Le reste est approximativement la quantité de graisse ou de caséine et de sel.

9° On lave le précipité avec de l'eau bouillante on sèche à 100° et on pèse. On déduit le poids du papier filtré. Le reste est la quantité de graisse ou de caséine, qui dans le bon beurre ne doit pas excéder 15 p. 100.

10° On dose le sel au moyen du nitrate d'argent dans les eaux de lavage qui ont servi à laver le précipité dans l'opération précédente, ou on lave complètement une partie pesée du beurre avec de l'eau distillée, et on dose ce sel par le nitrate d'argent. Il ne doit pas dépasser en poids 1,7 p. 100 dans le beurre frais et 7^{sr},5 dans le beurre salé.

11° Si la solution étherée de la matière grasse (7) a formé un dépôt à 18°, on décante et on enlève par filtration la liqueur claire; on examine le dépôt, qui est probablement de la *stéarine* (12). On fait évaporer la solution étherée pour la ramener à 85 ou 90 grammes et on laisse reposer quelque temps à 18°. On sépare le dépôt par filtration, qui peut encore contenir de la *stéarine* mélangée avec de la *palmitine*, et l'on examine séparément comme il est dit (15). Si ce beurre est falsifié, de la *stéarine* et beaucoup de *palmitine* resteront encore en solution. On peut les obtenir en prolongeant l'évaporation spontanée.

Certains échantillons de *beurre pur* ne donnent pas de dépôt pour une solution étherée de 90 grammes à 18°; mais du beurre de bonne qualité ordinaire formera généralement un léger dépôt dont la quantité varie suivant les échantillons.

Un échantillon de beurre reconnu pur doit être examiné en même temps que l'échantillon qu'on suppose falsifié; et comme le beurre d'hiver est d'une consistance plus ferme que le beurre d'été, le second doit être choisi pour l'essai comparatif.

12° A) On place chacun des dépôts mentionnés ci-dessus dans un tube mince de verre taré, et, après avoir chassé l'éther par évaporation, on pèse la matière grasse et on détermine son point de fusion. On place dans la matière grasse fondue un petit thermomètre soigneusement gradué et muni d'une boule piriforme et on observe la température à laquelle cette dernière commence à se solidifier. Quand elle est solidifiée complètement on réchauffe graduellement le tube en le plaçant dans de l'eau dont on élève lentement la température, et on observe le point où la matière grasse fond de nouveau.

B) On peut aussi fondre la graisse dans une capsule mince de verre ou de porcelaine qui flotte sur l'eau; on élève lentement la température de celle-ci, en ayant soin d'y plonger un thermomètre.

Dans ce cas la température apparente de fusion est de 1 ou 1 et demi au-dessus du point réel de fusion; mais les différences relatives entre les points de fusion des différents dépôts seront les mêmes que dans le paragraphe 12 A.

15° Comparer la saveur et l'odeur de chacun des dépôts. Nous empruntons aux *Documents sur les falsifications des matières alimentaires publiés par le laboratoire municipal* le procédé suivant pour le dosage des acides gras.

On fond au bain-marie, à une température de 85°, une quantité quelconque de beurre et on filtre à chaud. Il se forme deux couches, l'une d'eau, l'autre de graisse; on décante cette dernière et on filtre à nouveau sur un petit becherglas (gobelet à parois minces, en verre de Bohême, qui est appelé en France vase à filtration chaude) placé dans l'étuve à 85°; on laisse refroidir et on pèse. Ensuite, à l'aide d'une baguette de verre on prend environ 10 grammes de la substance refroidie, le tout, baguette et matière adhérente sont mis dans une capsule d'environ 0^m,12 de diamètre. On pèse de nouveau le becherglas, et le poids trouvé, retranché de la première pesée donne le poids du beurre sur lequel on opère.

Dans la capsule, on ajoute 50 centimètres cubes d'une dissolution alcoolique de potasse (10 grammes de potasse pour 100 centimètres cubes d'alcool) et on chauffe au bain-marie en agitant constamment.

Le beurre fond, la masse, trouble d'abord, s'éclaircit; à ce moment on ajoute brusquement une petite quantité d'eau. Si la saponification est complète ce qui arrive le plus souvent avec la solution alcoolique ci-dessus, aucun trouble ne se manifeste; dans le contraire, le liquide louchit, et on continue à chauffer jusqu'à ce que l'eau ajoutée ne produise plus de trouble.

On évapore l'alcool, et on dissout le résidu dans 100 à 150 centimètres cubes d'eau acidulée suffisamment par l'acide sulfurique pour que la solution obtenue soit franchement acide au papier de tournesol.

On chauffe de nouveau au bain-marie jusqu'à ce que les acides gras viennent former une couche à la surface et que le liquide aqueux soit parfaitement limpide.

On filtre sur un filtre de papier Berzelius épais, mouillé

et taré. On lave alors la capsule et la baguette à l'eau chaude, qui dissout parfaitement les acides gras, et le lavage de ces acides est continué sur le filtre jusqu'à ce que l'eau qui s'écoule ne soit plus acide.

Après ce lavage l'entonnoir est refroidi, et quand les acides gras sont solidifiés on les met, avec leur filtre, dans une petite capsule tarée que l'on porte dans une étuve chauffée à 100°; on les y laisse sept ou huit heures, temps nécessaire à la dessiccation, que l'on reconnaît terminée quand le poids ne varie plus.

Le poids trouvé à ce moment représente celui des acides gras.

Or, des beurres de provenance certaine ont été analysés et nous ont donné une moyenne de 87,5 p. 100 d'acides gras, tandis que les graisses animales en contiennent 95,5 soit une différence en plus de 8 p. 100.

Une simple proportion suffit pour déterminer la quantité de matière grasse animale introduite dans le beurre.

Supposons un échantillon qui ait donné à l'analyse 90 p. 100 d'acides gras, poids supérieur à 87,5 de 2,5, on a :

$$\frac{8}{100} = \frac{2,5}{x}$$

$$x = \frac{100 \times 2,5}{8} = 31,25$$

BICARBONATE DE POTASSE

Syn. anglais, Bicarbonate of potassium.
— allemand, Doppelt Kohlensaures Kali.

Ce sel est souvent mélangé de carbonate neutre de potasse; quelquefois aussi il contient du *chlorure de potassium* ou de *sodium*, ou du *sulfate de potasse*. Si la quantité de carbonate neutre est très considérable, et à la condition qu'il n'y ait pas de chlorure de sodium, on ajoute une solution de sublimé corrosif (bichlorure de mercure) à une solution aqueuse et moyennement concentrée de sel à examiner; il se produira un précipité rouge brique, tandis que s'il n'y a pas de carbonate neutre, on n'apercevra qu'un trouble ou un léger précipité.

On peut aussi verser dans la solution du sel à examiner une solution de sulfate de magnésie. Le bicarbonate de potasse, s'il est pur, ne donnera aucun précipité. S'il est mélangé de carbonate neutre de potasse, il se produira un précipité blanc. Le bicarbonate de potasse n'est pas déli-

quescent, à moins qu'il ne contienne une certaine quantité de carbonate neutre de la même base.

Si dans une partie de l'échantillon dissous dans l'eau et sursaturé par de l'acide nitrique pur, une solution de nitrate d'argent donne un précipité blanc, caillebotté, soluble dans un excès d'ammoniaque, cela indique la présence d'un chlorure soluble. On recueille sur un petit filtre le précipité, qui est du chlorure d'argent, on le lave, on le sèche et on le fond dans un creuset de porcelaine puis on pèse, 145,5 de chlorure d'argent = 75,5 de chlorure de potassium ou un équivalent d'un autre chlorure quelconque. S'il s'y trouve du sulfate de potasse ou de soude, on peut les y découvrir en versant dans la solution de bicarbonate à essayer, acidulée avec de l'acide nitrique pur, une solution de nitrate de baryte, qui indiquera que l'échantillon contient un sulfate soluble, s'il se produit un précipité blanc, insoluble dans l'eau et dans les acides, 116 de sulfate de baryte = 87 de sulfate de potasse, 72 de sulfate de soude, ou un équivalent d'un sulfate soluble quelconque.

Le bicarbonate de potasse étant entièrement soluble dans l'eau, tout ce qui reste indissous est impureté.

BICARBONATE DE SOUDE

Syn. anglais, Bicarbonate of sodium.
— allemand, Doppelt Kohlensaures natron.

Ce sel est très souvent mélangé de carbonate de soude neutre affleuri. On en reconnaît la présence en traitant la solution, moyennement concentrée, par une solution de bichlorure de mercure (sublimé corrosif). S'il se forme un précipité rouge orangé, cela indique la présence d'un carbonate neutre; si, au contraire, il n'y a pas de carbonate neutre, la solution de bichlorure de mercure ne produira qu'un léger précipité blanc ou un trouble.

La présence du carbonate neutre peut aussi être décelée au moyen d'une solution de sulfate de magnésie qui n'est pas précipitée à froid par une solution de bicarbonate de soude, tandis que le carbonate neutre produit immédiatement un précipité blanc de carbonate de magnésie.

BIÈRE

Syn. anglais, Beer.
— allemand, Bier.

La bière est la boisson presque exclusive des peuples du Nord. Elle est obtenue par fermentation et composée géné-

ralement d'un mélange d'eau et d'alcool, contenant de l'acide carbonique et un peu d'acide acétique, du glucose, de la dextrine, des substances albuminoïdes et la matière amère du houblon.

Les pays qui produisent les meilleures bières sont l'Allemagne et l'Angleterre. Dans ce dernier pays il y a deux sortes de bières : l'*ale* et le *porter*.

L'*ale* est fabriquée avec le malt le moins coloré et on arrête de bonne heure la fermentation de façon à laisser dans la liqueur une quantité considérable de matière sucrée, qui, par sa transformation ultérieure en alcool et en acide carbonique, tend à lui conserver son brillant.

Le *pale ale* est une bière fabriquée avec le malt le moins coloré et les houblons les plus pâles et les meilleurs. La fermentation s'opère à une température aussi basse que possible, afin d'empêcher la formation de l'acide acétique et la dissolution de la levure dans l'alcool.

Le *porter* est obtenu par un mélange en proportions variées de différentes espèces de malt. Il est plus alcoolique que l'*ale*.

Analyse de la bière. — Les parties constituantes normales de la bière sont l'alcool, l'acide carbonique et les matières extractives du malt et du houblon. Il s'y trouve aussi de l'acide acétique, mais en quantité très faible dans la bonne bière.

Quantité d'acide carbonique contenu dans la bière. — Une estimation exacte de la quantité d'acide carbonique qui se trouve dans la bière est très rarement nécessaire; dans la bière en bouteille, elle n'excède même pas 0,1 à 0,5 p. 100, et de cette petite quantité la plus grande partie s'échappe dès qu'on débouche la bouteille. La quantité de mousse donnera une très bonne idée de sa proportion relative.

Détermination de la proportion d'alcool. — La quantité de bière qu'on trouve dans la pratique la plus convenable pour faire l'essai est 120 grammes. On distille cette quantité dans une cornue un peu grande, jusqu'à ce que les trois quarts du liquide aient passé. La liqueur distillée est alors ramenée au poids primitif avec de l'eau distillée, et la densité prise à la température de 15°. Plus la densité sera faible, plus la proportion d'alcool sera considérable. Dans la table suivante on trouvera la proportion d'alcool en volume et en poids.

Table montrant la densité et le degré alcoolique du liquide.

VOLUME p. 100.	POIDS p. 100	DENSITÉ.	VOLUME p. 100.	POIDS p. 100.	DENSITÉ.
1,0	0,80	0,99850	4,5	3,60	0,99350
1,1	0,88	0,99835	4,6	3,68	0,99336
1,2	0,96	0,99820	4,7	3,76	0,99322
1,3	1,04	0,99805	4,8	3,84	0,99308
1,4	1,12	0,99790	4,9	3,92	0,99294
1,5	1,20	0,99775	5,0	4,00	0,99280
1,6	1,28	0,99760	5,1	4,08	0,99267
1,7	1,36	0,99745	5,2	4,16	0,99254
1,8	1,44	0,99730	5,3	4,24	0,99241
1,9	1,52	0,99715	5,4	4,32	0,99228
2,0	1,56	0,99700	5,5	4,40	0,99216
2,1	1,68	0,99686	5,6	4,48	0,99202
2,2	1,76	0,99672	5,7	4,56	0,99189
2,3	1,84	0,99658	5,8	4,64	0,99176
2,4	1,92	0,99644	5,9	4,72	0,99163
2,5	2,00	0,99630	6,0	4,81	0,99150
2,6	2,08	0,99616	6,1	4,89	0,99137
2,7	2,16	0,99602	6,2	4,97	0,99124
2,8	2,24	0,99588	6,3	5,05	0,99111
2,9	2,32	0,99574	6,4	5,13	0,99098
3,0	2,40	0,99560	6,5	5,21	0,99085
3,1	2,48	0,99546	6,6	5,30	0,99072
3,2	2,56	0,99532	6,7	5,38	0,99059
3,3	2,64	0,99518	6,8	5,46	0,99046
3,4	2,72	0,99504	6,9	5,54	0,99033
3,5	2,80	0,99490	7,0	5,62	0,99020
3,6	2,88	0,99476	7,1	5,70	0,99008
3,7	2,96	0,99462	7,2	5,78	0,98996
3,8	3,04	0,99448	7,3	5,86	0,98984
3,9	3,12	0,99434	7,4	5,94	0,98972
4,0	3,20	0,99420	7,5	6,02	0,98960
4,1	3,28	0,99406	7,6	6,11	0,98949
4,2	3,36	0,99392	7,7	6,19	0,98936
4,3	3,44	0,99378	7,8	6,27	0,98924
4,4	3,52	0,99364	7,9	6,35	0,98912
			8,0	6,43	0,98900

Supposons que la liqueur distillée obtenue de 120 grammes de bière ait une densité de 0,99267, d'après le tableau ci-dessus, la liqueur distillée contiendrait 4,08 p. 100 d'alcool en poids ou 5,1 p. 100 en volume.

Une autre méthode de déterminer la proportion d'alcool dans la bière et qui dans la pratique est suffisamment exacte pour la plupart des cas, consiste à calculer cette proportion d'après la différence qui existe entre la densité de la bière bouillie et la densité de la bière non bouillie. La bière est d'abord débarrassée d'acide carbonique par une vive agitation dans un grand flacon et sa densité soigneusement déterminée. On la soumet alors à une vive ébullition pendant quelque temps, pour en chasser l'alcool. Le résidu, après re-

froidissement, est dilué avec de l'eau jusqu'à ce qu'il soit ramené au volume primitif de la bière; on la filtre alors, s'il est nécessaire, à l'aide d'un filtre couvert et on détermine également sa densité.

Exemple. — Supposons que la densité de la bière non bouillie, débarrassée de l'acide carbonique soit 1,0250 et qu'après ébullition et addition de l'eau, elle soit montée à 1,0520, maintenant, comme la densité de la bière non bouillie est moindre que celle de la bière bouillie dans la même proportion que la densité de l'alcool de force égale est moindre que celle de l'eau, la densité de l'alcool de même force alcoolique que la bière sera à celle de l'eau comme 1,0520 est à 1,0250, c'est-à-dire il sera $\frac{1,0250}{1,0520} = 0,9952$, qui, d'après le tableau correspond à 3,76 p. 100.

Matières extractives. — La quantité de matières extractives est déterminée en faisant évaporer un poids connu de bière dans une petite capsule de platine et en faisant sécher le résidu dans une étuve à une température de 100 à 115°, jusqu'à ce que le poids ne varie plus. Comme la matière extractive est très hygrométrique, la capsule doit être pesée avec son couvercle, dès qu'elle est suffisamment refroidie. Cette matière extractive est constituée principalement par du *sucré*, de la *dextrine* des *matières albuminoïdes* et du *lupulin*, le principe amer du houblon. Il est rarement nécessaire de soumettre cette matière extractive à l'analyse; mais dans le cas où cela serait nécessaire, on peut le faire d'une façon approximative, comme suit :

La dextrine et le sucre peuvent être dosés en humectant le résidu sec avec de l'eau distillée jusqu'à consistance légèrement sirupeuse et en ajoutant graduellement de l'alcool rectifié tant qu'il se sépare de la dextrine. La solution sucrée claire peut alors être décantée et la dextrine débarrassée du sucre restant, en le dissolvant à diverses reprises dans l'eau distillée et en le précipitant par l'alcool. On peut alors sécher et peser la dextrine précipitée et la solution sucrée évaporée.

On peut doser la matière albumineuse en faisant bouillir une certaine quantité séparée de bière, afin de coaguler l'albumine. On recueille le précipité sur un filtre taré, puis on le lave, on sèche et on pèse. Finalement, la somme des poids de la dextrine, du sucre et de la matière albumineuse, déduite du poids total de l'extrait donne le poids du lupulin.

Matières minérales constituantes. — On les dose en faisant évaporer à siccité une quantité connue de bière, en carbonisant le résidu et en le portant au rouge sombre dans une moufle. Elles consistent principalement en *phosphates de*

chaux et de *magnésie*. On trouvera dans le résidu le sel marin qui est ajouté quelquefois à la bière. Lorsqu'un carbonate alcalin se trouve dans la bière en quantité un peu considérable, on peut l'attribuer à un alcali ajouté dans le but de neutraliser la bière.

La cendre de bière doit être parfaitement *blanche*; si elle est colorée, cela indiquera l'addition de matières minérales, généralement du sulfate de fer.

Les tableaux suivants (*Wall's dictionary of chemistry*) montrent la composition de différentes sortes de bière et la proportion centésimale de la cendre.

TABLEAU A

Proportion moyenne d'extrait de malt et d'alcool dans différentes sortes de bières.

SORTES DE BIÈRES.	PROPORTION P. 100 D'	
	Extrait de Malt.	Alcool.
Ale de Londres (pour l'exportation).	7-5	6-8
— (ordinaire).	5-4	4-5
Porter de Londres (pour l'exportation).	7-6	5-6
— (ordinaire).	5-4	3-4
Lambic de Bruxelles.	5,5-3,5	4,5-6
Faro.	5-3	2,5-4
Bière forte de Strasbourg.	4-3,5	4-4,5
Bière blanche de Paris.	8-5	3,5-4
Bière de Bavière.	6,5-4	3-4,5
Bière blanche de Berlin.	6,2-5,7	1,8-2,0

TABLEAU B

Cendres de bière.

	BIÈRE de Londres.	PORTER de Londres (5 échantillons).	SCOTCH ALE (bière d'Écosse) (14 chantillons.)	PORTER de Dublin (2 échantillons.)
Potasse.	38,35	4,9-31,1	3,2-29,8	24,4-32,0
Soude.	7,68	21,8-50,8	20,9-38,5	24,0-42,7
Chaux.	2,45	0,8-6,9	0,2-2,0	0,8-1,5
Magnésie.	3,78	0,1-1,2	0,1-5,6	0,2-1,2
Acide sulfurique.	1,36	1,6-12,2	1,6-19,2	2,8-10,1
Chlore.	2,75	6,5-14,5	4:3-18,25	6,9-10,1
Silice.	9,87	8,25-19,7	4,6-19,1	6,9-19,7
Acide phosphorique	33,76	9,3-20,6	6,0-25,7	7,9-20,0

TABLEAU C

Résultats spéciaux de l'examen de certaines bières.

NOMS DES BIÈRES.	EXTRAIT de malt	ALCOOL.	ACIDE carboni- que.	EAU.
Porter de Londres (Barclay et Perkins).	6,0	5,4	0,16	88,44
Porter de Londres (Barclay et Perkins).	6,8	6,9	?	86,30
Porter de Londres (Berlin).	5,9	4,7	0,37	89,00
Burton ale.	14,5	5,9	?	79,66
Scotch ale (Edimbourg).	10,9	8,5	0,15	80,45
Ale (Berlin).	6,3	7,6	0,17	85,93
Lambic de Bruxelles.	3,4	5,5	0,20	90,9
Faro	2,9	4,9	0,20	92,0
Bière Salvator (Munich).	9,4	4,6	0,18	85,85
Bock bier	9,2	4,2	0,17	86,49
Bière bavaroise de table.	5,8	3,8	0,14	90,26
— de brasserie da- tant de 16 mois.	5,9	5,1	0,15	89,75
Bière bavaroise de brasserie (Mu- nich).	3,9	4,3	0,16	91,64
Bière bavaroise de table (Brun- swick).	5,0	3,5	?	91,10
Bière bavaroise de table (Wald- schlosschen).	4,9	3,6	»	91,50
Bière de table de Prague.	6,9	2,4	»	90,70
— de ville (Stadt-bier).	10,9	3,9	»	85,20
Bière douce de Brunswick.	14,6	1,36	»	84,70
Bière de Josty (Berlin).	2,6	2,6	0,5	94,30
Bière brune de Werder (Berlin).	3,0	2,3	0,3	94,20
Bière blanche.	5,9	1,9	0,6	91,80
Bière blanche de Louvain.	3,0	4,0	?	93,00
Petermann à Louvain.	4,0	6,5	»	89,50
Mun (Brunswick).	45,0	1,9	»	53,10

Falsification. — On falsifie la bière avec différentes substances. Les principales sont :

1° *Eau*, reconnaissable à la diminution de la quantité d'extrait.

2° *Sel marin.* — La bière, quand elle en contient, donne un précipité par le nitrate d'argent.

3° *Caramel.* — Cette substance sert à colorer la bière. On le reconnaît en ce que la bière pure est décolorée par le tannin, tandis qu'elle conserve sa couleur si celle-ci est due au caramel. Les substances énumérées plus haut, ainsi que d'autres qui servent également à falsifier la bière et que le cadre de cet ouvrage ne nous permet pas de décrire ici, sont parfaitement inoffensives; mais il y en a trois cependant qui sont surtout répréhensibles, ce sont : l'*acide picrique*, la *coque du Levant* et la *noix vomique*. Ces deux dernières

substances contiennent des alcaloïdes très toxiques : la *picrotoxine* et la *strychnine*.

Acide picrique — Cette adultération peut, suivant Lasaigne, être décelée de la manière suivante : on agite la bière avec une solution de sous-acétate de plomb en excès, qui produit un précipité constitué par le principe amer et la plus grande partie de la matière colorante du houblon, tandis que l'acide picrique, s'il y en a, n'est pas attaqué par le réactif et par conséquent reste dans le liquide et lui communique sa saveur particulière. Un autre moyen consiste à traiter la bière, évaporée à moitié ou au quart de son volume, par du sous-acétate de plomb, ou à l'agiter avec du charbon animal pulvérisé. La bière pure est de la sorte presque complètement décolorée. Mais, s'il y a de l'acide picrique, le liquide filtré conserve sa couleur jaune. Cette réaction est très sensible et suffisante pour découvrir une partie d'acide dans douze à dix-huit mille parties de bière.

Selon Pohl, un réactif encore plus sensible consiste à immerger de la laine très blanche ou n'importe quel tissu fabriqué avec cette substance dans la bière, à faire bouillir cinq ou dix minutes et à laver ensuite la laine. Si la bière est pure, la laine reste blanche; mais s'il y a de l'acide picrique, même dans la proportion de $\frac{1}{125\ 000}$, la laine se trouve colorée en jaune canari pâle ou foncé, selon la quantité.

M. Bruner a modifié ce procédé de la manière suivante : Il acidule la bière par l'acide chlorhydrique, puis traite par l'ammoniaque à chaud la mèche de laine qu'il a fait digérer dans la bière acidulée, il filtre, il évapore et il traite le résidu par le cyanure de potassium. Immédiatement il se produit une coloration rouge. Ce procédé est encore plus sensible que celui de Pohl.

Coque du Levant. — (*Menispermum cocculus*). — Le réactif de T. J. Hérapath pour découvrir le principe actif de cette substance est basé sur la propriété que possède le charbon de séparer la picrotoxine de sa solution aqueuse. On ajoute à la bière un excès d'acétate de plomb pour précipiter l'*humuline* et d'autres matières extractives; on sépare le précipité par filtration, et l'excès de plomb dans la liqueur filtrée est précipité par l'hydrogène sulfuré. On filtre la solution, on porte à l'ébullition et on évapore lentement, jusqu'à ce que le résidu prenne une consistance épaisse, puis on l'agite pendant quelques minutes avec une petite quantité de charbon animal lavé. On filtre la solution refroidie et on lave le charbon contenant la picrotoxine avec la plus petite quantité d'eau possible et on dessèche à 100 degrés. Dès que l'humidité a complètement disparu,

on fait bouillir le charbon avec de l'alcool pur pour dissoudre l'alcaloïde, on filtre, on évapore et la picrotoxine cristallise d'elle même. — Si elle se trouve en grande quantité, elle se dépose en beaux prismes bien définis; si elle est en faible proportion, elle se dépose seulement en longues aiguilles radiées.

On peut aussi rechercher la picrotoxine par le procédé de Stas.

Noix vomique. — On traite l'extrait de bière par le procédé de Stas, puis on caractérise la strychnine à l'aide de réactifs appropriés. L'addition d'un peu de bioxyde de plomb à sa dissolution dans l'acide sulfurique concentré produit une belle couleur bleue qui passe rapidement au violet, puis au rouge et enfin au jaune (Marchand). — On peut remplacer le bioxyde de plomb par le bichromate de potasse (Otto), par le permanganate de potasse (Wenzell); ces deux réactifs donnent une coloration plus vive encore que le bioxyde de plomb.

Matières minérales ajoutées frauduleusement. — Si l'on en soupçonne la présence, on s'en assure en évaporant la bière à siccité et en incinérant le résidu dans une capsule de platine jusqu'à destruction complète de matière organique; on dissout ensuite la cendre dans une quantité aussi faible que possible d'acide chlorhydrique et on essaye par le sulfocyanure de potassium, qui donnera une coloration rouge sang en présence du fer, ou bien par l'ammoniaque et l'oxalate d'ammoniaque, qui donnera un précipité blanc en présence de la chaux.

Pour reconnaître le sel marin, on dissout une portion de la cendre dans l'eau, on filtre et on ajoute de l'acide nitrique et du nitrate d'argent. Du volume du chlorure d'argent précipité on en conclut à la présence ou à l'absence du sel marin. Quelques chlorures existant naturellement, on ne doit pas conclure à l'adulteration, d'après la formation d'une légère opalescence. S'il y avait de l'alun, il serait précipité sous forme de flocons blancs par addition d'ammoniaque à la solution, quand on fait l'essai par la chaux.

Substances conservatrices. — Les bières de qualité supérieure sont expédiées en wagons glacières. Quant aux autres, on y ajoute des substances destinées à empêcher la fermentation; parmi ces substances sont l'acide borique ou le borax et le salicylate de soude.

Les deux premières substances seront recherchées dans les cendres. Quant à l'acide salicylique, sa présence peut être décelée par l'addition à la bière d'une solution très étendue de perchlorure de fer; on s'assurera des résultats de la réaction en traitant par quelques gouttes d'acide sul-

furique, agitant avec l'éther ou l'alcool amylique, puis on décante et on évapore le résidu repris par l'eau, et cette liqueur, traitée par le perchlorure du fer, donnera une coloration violette caractéristique.

BIOXALATE DE POTASSE

Syn. anglais, Bioxalate of Potassium.
— allemand, Doppelt sauerklee-sures Kali.

Ce sel est retiré du suc acide de certaines plantes (*Oxalis acetosella*, *Oxalis corniculata*, *Rumex acetosa*, etc...). On le fabrique sur une grande échelle en Suisse et dans certaines parties de l'Allemagne. Ce sel a une saveur acide et quand on le chauffe il ne se charbonne pas.

Le sel d'oseille du commerce est quelquefois falsifié avec de la crème de tartre, ainsi qu'avec du bisulfate de potasse. La présence de la crème de tartre (bitartrate de potasse) ou de n'importe quelle autre substance organique est reconnue par l'odeur particulière de pain brûlé qui se dégage quand on chauffe le sel dans un creuset de platine, tandis que l'oxalate de potasse pur ainsi chauffé n'émet que des fumées blanches et acides et ne se charbonne pas. Après la calcination, il reste un résidu grisâtre formé par du carbonate de potasse.

La présence de la crème de tartre peut aussi être mise en évidence en faisant bouillir l'oxalate de potasse à essayer avec de l'acide sulfurique concentré, qui le décompose et le dissout, tandis qu'il se produit en même temps un rapide dégagement d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. La solution reste incolore si le sel est pur ; mais si au contraire, après avoir fait bouillir le sel suspect pendant quelque temps, la liqueur brunit c'est une preuve qu'il s'y trouve de l'acide tartrique ou une autre matière organique. On reconnaît la présence du bisulfate de potasse en dissolvant l'oxalate dans de l'eau pure et en essayant la solution avec du chlorure de baryum, qui donnera un précipité blanc insoluble dans l'eau et dans les acides, s'il y a du sulfate de potasse.

BISMUTH

Syn. anglais, Bismuth.
— allemand, Wismuth Markasitre.

Le bismuth du commerce nous vient généralement de Saxe, mais il est aussi exploité en Bohême, en Carinthie, en Suède et en Norvège. L'Angleterre possède aussi quelques mines de ce métal.

Le bismuth, étant très fusible, se trouve généralement à l'état natif. On le sépare de sa gangue d'une manière très simple et très facile. Le minerai, simplement réduit en morceaux, est placé dans un creuset et exposé à une chaleur rouge. Après un certain temps le métal s'agglomère au fond du creuset. Ou bien le minerai est entassé dans des cylindres de fer fondu, légèrement inclinés et qu'on chauffe. Le bismuth se sépare bientôt de sa gangue et s'écoule dans des récipients placés à la partie inférieure du cylindre.

Quel que soit le moyen employé pour l'obtenir, le bismuth du commerce n'est jamais pur; il est souillé par du soufre, de l'arsenic, du plomb, de l'argent, du fer, de l'étain, etc...

On peut analyser le métal de la manière suivante :

On place dans un creuset un poids donné du bismuth à essayer, et on le fond avec un dixième de son poids de nitrate de potasse, pour convertir le soufre et l'arsenic en sulfate et arséniate de potasse qu'on élimine ensuite par des lavages à l'eau, qui dissout ces substances. Le bismuth qui reste et qui peut contenir du plomb, de l'argent, de l'étain, etc... est mis à bouillir avec de l'acide nitrique, qui oxyde l'étain et le transforme en acide stannique, mais ne le dissout pas. On le recueille sur un filtre, on le lave, on chauffe et on pèse. On traite ensuite la liqueur filtrée par un léger excès de carbonate de potasse; on ajoute ensuite une solution de cyanure de potassium et on fait digérer le tout à une douce chaleur pendant quelque temps. Le plomb et le bismuth qui ont été précipités par le carbonate de potasse restent indissous, mais l'argent reste en solution à l'état de cyanure double d'argent et de potassium. On jette le tout sur un filtre, on dissout ensuite dans l'acide acétique le carbonate de plomb et de bismuth resté sur le filtre et on immerge complètement dans l'acide acétique une lame de plomb pur préalablement pesée avec un grand soin. On bouche le flacon contenant la solution et la lame de plomb immergée et on laisse reposer le tout quelques heures.

Le bismuth est graduellement réduit à l'état métallique par le plomb, et quand la totalité du bismuth, est séparée, on enlève la lame de plomb, on la lave, on la sèche, on la pèse. On recueille sur un filtre le bismuth qu'on lave avec de l'eau pure (préalablement bouillie et refroidie à l'abri du contact de l'air). On le redissout ensuite par l'acide nitrique et on y verse un excès de carbonate d'ammoniaque. On chauffe le tout pendant quelque temps et l'oxyde de bismuth se trouve ainsi complètement séparé. Il est alors lavé, séché, chauffé dans un creuset de porcelaine et pesé. On brûle séparément le filtre sur le couvercle du creuset et on rejette les cendres dans la masse qui doit être pesée.

On neutralise par l'ammoniaque la solution de plomb qu'on a séparée par filtration du bismuth précipité et on traite par l'oxalate d'ammoniaque, afin de précipiter le plomb à l'état d'oxalate de plomb qu'on recueille alors sur un filtre, qu'on lave et qu'on chauffe dans un petit creuset de porcelaine découvert. Par le traitement il est converti en protoxyde de plomb, et du poids de ce composé, on peut déduire le poids du plomb. La perte de poids éprouvée par la lame de plomb employée indique la quantité d'oxyde de plomb qu'on doit retrancher du poids total du protoxyde de plomb obtenu. 112 grammes en poids de protoxyde de plomb équivalent à 104 de plomb métallique.

On mélange avec un excès d'acide nitrique dilué et on chauffe doucement la liqueur qu'on a séparée par filtration du précipité produit tout d'abord par le carbonate de potasse et qui contient l'argent à l'état de cyanure double d'argent et de potassium. L'argent est ainsi précipité à l'état de cyanure d'argent qu'on recueille sur un filtre, qu'on lave, qu'on sèche à 100° et qu'on pèse; 100 grammes de cyanure d'argent = 80,6 d'argent. On peut aussi séparer l'argent par coupellation (voyez *Argent*).

BLEU DE PRUSSE

Syn. anglais, Prussian blue.
— allemand, Berliner blau.

Le bleu de Prusse a pour formule $Fe^7 Cy^9 + 9Aq$. On l'appelle encore cyanure ferroso-ferrique, ferrocyanure ferrique, bleu de Berlin. Son nom lui vient de ce qu'il a été réouvert en 1710 par un fabricant de Berlin, Diesbach.

Ce produit se présente sous la forme de masses compactes, à reflet cuivré, insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides étendus; enflammé, il brûle à l'air en se transformant en sesquioxyde de fer.

Les caractères d'un bon bleu de Prusse sont les suivants : légèreté, belle couleur bleu foncé avec teinte cuivreuse, il adhère fortement à la langue, ne doit pas faire effervescence lorsqu'on le traite par les acides, ni gonfler lorsqu'on le fait bouillir dans l'eau.

Le bleu de Prusse du commerce est rarement pur, il contient généralement de l'*Hydrate d'alumine* ou des *sels basiques de fer et d'alumine*. Il est fréquemment fraudé par l'*Amidon* et le *carbonate de chaux*.

Pour ce qui est de l'alumine, sa présence peut à peine être regardée comme une falsification, car autrefois on en ajoutait toujours une certaine quantité pour saturer l'alcali

libre employé dans la fabrication. L'alumine précipitée ne dénature pas la couleur, du moins autant que le peroxyde de fer qui serait précipité par l'alcali et donnerait une coloration verte au produit; cependant le bleu de Prusse étant actuellement préparé avec le ferrocyanure de potassium, l'addition d'alun est parfaitement inutile, sauf comme moyen d'augmenter le poids de la matière colorante.

Pour purifier le bleu de Prusse : on le pulvérise, on le fait digérer environ quarante-huit heures dans l'acide chlorhydrique dilué, et on verse sur la masse une grande quantité d'eau. Le bleu de Prusse est insoluble, tandis que tous les autres sels auxquels il était mêlé restent en solution dans la liqueur surnageante. On décante cette dernière et on la remplace par une nouvelle quantité d'eau, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'eau surnageante soumise à l'évaporation ne laisse plus de résidu. On doit employer pour cette opération de l'eau distillée, car si on se servait d'eau commune contenant en solution du bicarbonate de chaux, une partie du bleu de Prusse serait décomposée en oxyde de fer et ferrocyanure de calcium, lequel, soluble, serait entraîné par l'eau de lavage.

On peut encore purifier le bleu de Prusse en en dissolvant un poids donné dans l'acide sulfurique concentré ou dans l'acide chlorhydrique et en versant la solution goutte à goutte dans une grande quantité d'eau. Le bleu de Prusse pur est précipité, les autres sels restent en dissolution dans l'eau. On le recueille sur un filtre, on le lave, on le sèche à l'étuve à 100°, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids.

La présence de l'amidon dans le bleu de Prusse sera décelée de la façon suivante : on fait bouillir avec de l'eau une certaine quantité du produit, qui s'épaissit s'il contient de l'amidon.

On peut apprécier le pouvoir colorant du bleu de Prusse en en broyant une quantité donnée avec 25 ou 50 fois son poids ou plus de carbonate de plomb et d'huile. La couleur obtenue est comparée avec celle qui est produite par le même poids de bleu de Prusse type traité de la même façon.

BONBONS, PAPIERS COLORIÉS ET CONFITURES

Les substances suivantes ne doivent jamais, sous n'importe quel prétexte, ni à quelque dose que ce soit, être employées pour colorer les gelées, les sucreries, etc., etc., ou toute autre substance alimentaire.

Vert. — Vert émeraude. Arsénite de cuivre.

Vert de Sheele. —

Vert de Schweinfurth, Acétate et arsénite de cuivre,

Vert-de-gris.	Hydro-carbonate de cuivre.
Verdet.	Acétate de cuivre.
Vert de Rinman.	} Protoxyde de cobalt et oxyde de zinc.
<i>Jaune.</i> — Gomme-gutte. . .	
Jaune de chrome . . .	Chromate neutre de plomb.
Orpiment.	Sulfure d'arsenic.
Jaune de Turner. . . .	Iodure de plomb.
Jaune de Cassel. . . .	—
<i>Rouge.</i> — Rouge de plomb.	Oxyde de plomb.
Minium.	—
Cinabre.	Sulfure de mercure.
Vermillon.	—
<i>Bleu.</i> — Bleu	} Carbonate de cuivre et de calcium.

En résumé, toutes les couleurs minérales, le bleu de Prusse excepté, sont plus ou moins dangereuses et, par conséquent, ne doivent pas être employées pour colorer les substances alimentaires.

Voici les matières colorantes qui peuvent être employées en toute sécurité par les confiseurs, liquoristes et autres.

Couleurs bleues. — Indigo pulvérisé.

Sulfate d'indigo.

Bleu de Prusse.

Ces substances se mélangent facilement avec toutes les autres couleurs dans lesquelles le bleu entre comme partie constituante, ainsi, par exemple, avec le jaune pour faire le gris, et avec le rouge pour faire le violet.

Couleurs jaunes. — Safran.

Graine d'Avignon.

Graine de Perse.

Quercitron.

Fustet.

Laques alumineuses de ces substances végétales.

La couleur jaune obtenue à l'aide de quelques-unes des couleurs ci-dessus, et surtout de la graine d'Avignon et de la graine de Perse, est plus brillante que celle qui est fournie par le jaune de chrome, produit toxique :

Couleurs rouges. — Cochenille.

Carmin,

Laque carminée,

Laque de Brésil,

Laque de garance.

COULEURS COMPOSÉES

Couleurs vertes. — On produit une couleur verte par le mélange d'une des couleurs bleues avec une des couleurs

jaunes indiquées ci-dessus. Mais le vert le plus brillant est celui qu'on obtient avec le bleu de Prusse et la graine de Perse. Cette couleur a une teinte aussi riche que le vert de Schweinfurth, qui est vénéneux.

Couleurs violettes. — On peut les obtenir par le mélange d'une des couleurs bleues avec une des couleurs rouges indiquées ci-dessus. On peut avoir par ce moyen une immense variété de teintes.

Une décoction de bois de campêche fournit une belle couleur violette.

Le mélange de la laque carminée avec le bleu de Prusse donne une teinte pensée.

Quant aux papiers colorés qui sont quelquefois employés pour envelopper, les plus dangereux sont ceux d'un beau vert ou d'un bleu clair, obtenus au moyen de substances minérales et qui, lorsqu'ils sont en contact avec des substances molles, humides ou grasses, telles que le lard, le beurre, le fromage, les sucreries, caramel, dragées, etc..., peuvent leur céder une partie de leur matière colorante et donner lieu ainsi à des accidents graves et même mortels.

Le docteur Rasedon de Mersburg a attiré l'attention du monde médical sur les dangers que présente l'emploi du vert-de-gris, soit dans la peinture des appartements, soit dans les papiers de tenture. Il pense que, sous l'influence de l'humidité, une certaine quantité d'hydrogène arsénié se dégage et vient troubler la pureté de l'air.

Selon le docteur Rasedon, cet air ainsi vicié peut occasionner des douleurs pseudo-rhumatismales, de la névralgie, de la toux, la lassitude et l'amaigrissement. La plus grande intensité de ces affections coïncide avec un accroissement d'humidité soit dans la chambre, soit dans l'atmosphère.

Le papier et les cartes glacées, connus sous le nom de papier émail, et les cartes de visite, telles qu'on les emploie à présent, sont préparés à l'aide du carbonate de plomb (blanc de plomb), qui est vénéneux.

Recherche de la matière colorante minérale dans les sucreries, les dragées et autres substances comestibles.

Toutes les préparations minérales mentionnées ci-dessus sont insolubles dans l'eau ; elles peuvent être isolées en faisant digérer les articles suspects dans l'eau, qui dissout le sucre. Le tout étant abandonné au repos, la matière insoluble se dépose au fond et peut être séparée par décantation, filtration, lavage et dessiccation à une chaleur modérée.

Le vert de Scheele ou le vert émeraude (arsénite de cuivre), le vert de Schweinfurth, qui est un mélange d'acé-

tate et d'arsénite de cuivre, sont facilement reconnus comme composés arsénicaux par l'odeur d'ail qu'ils dégagent quand on les projette sur du charbon allumé, ou bien quand on les mélange avec du carbonate de soude et qu'on les chauffe au chalumeau sur le charbon,

La présence de l'arsenic peut aussi être mise en évidence de la manière suivante : on prend un tube de verre exempt de plomb et on l'étire à une extrémité, d'une longueur d'environ 2 centimètres et de telle façon que le diamètre intérieur de cette partie étirée soit le même que celui d'une forte aiguille à tricoter. On en voit un modèle dans la figure ci-contre (fig. 18).

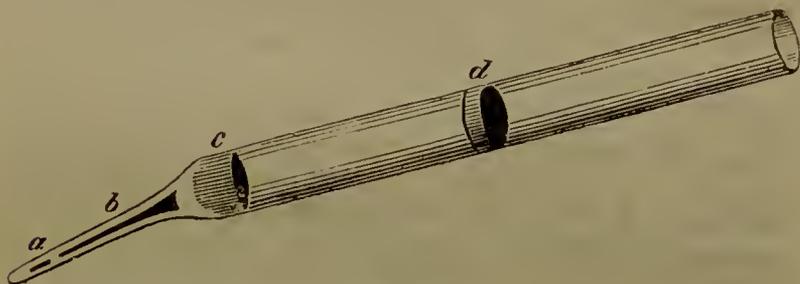


Fig. 18.

On introduit avec précaution dans la partie fermée du tube une petite portion de la matière insoluble, préalablement desséchée et dont le poids peut varier de 1 à 6 milligrammes, puis on place par-dessus un fragment de charbon.

Le meilleur charbon pour cet usage est celui qui est vendu en petites baguettes longues, minces, poreuses, et qui est employé par les dessinateurs. Cela fait, l'opérateur introduit dans la flamme d'une lampe à alcool la portion B du tube où est le charbon ; et quand celui-ci se trouve porté au rouge, il chauffe immédiatement la partie effilée qui contient le composé arsénical.

L'acide arsénieux est réduit en passant sur le fragment incandescent de charbon et un anneau d'arsenic métallique est d'abord formé en C ; il peut être déplacé en D et revenir de nouveau en C en exposant ces points successivement à la chaleur de la flamme d'une lampe à alcool. L'anneau d'arsenic métallique ayant été ramené de nouveau en C, on coupe le tube en ce point à l'aide d'une lime et on chauffe ; l'odeur d'ail caractéristique devient immédiatement perceptible et met ainsi hors de doute la présence de l'arsenic.

Le papier qui a été coloré avec le vert de Scheele peut aussi être roulé en une petite boulette et introduit dans la

partie renflée du tube représenté figure 19, et traité ensuite de la même manière que ci-dessus. Le charbon fourni par le papier est suffisant pour réduire l'arsenic, et on obtient ainsi un anneau métallique miroitant.

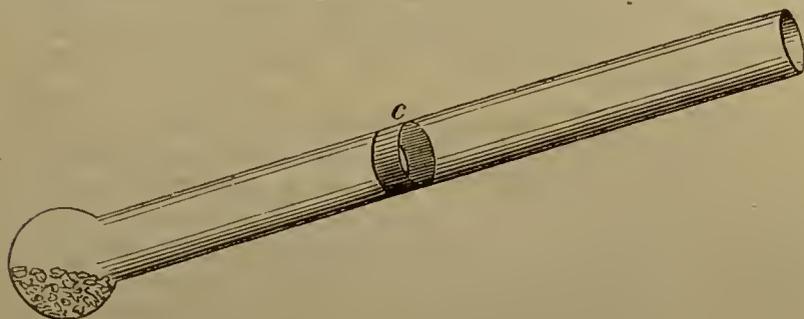


Fig. 19.

Cependant il est difficile de découvrir la présence de l'arsenic en traitant le papier suspect de cette manière : une huile empyreumatique entraînée avec la fumée vient se condenser sur les parois du tube et masquer le brillant de l'anneau métallique. Il vaut mieux traiter le papier par l'acide chlorhydrique dilué, qui dissout la substance colorante et permet alors la recherche de l'arsenic dans la solution au moyen de l'appareil de Marsh.

On peut encore mélanger le résidu sec mentionné ci-dessus avec un peu de flux noir et chauffer dans un tube fermé à une extrémité (*fig. 18*) ; s'il y a de l'arsenic, un anneau miroitant se formera en C. La poudre qui reste à l'état insoluble après la digestion dans l'eau peut contenir un oxyde quelconque de cuivre ; dans ce cas, l'addition d'ammoniaque liquide produira une belle coloration bleue dans la solution. Le papier teinté avec de l'oxyde de cuivre est coloré, lorsqu'on le touche avec une solution ammoniacale ; ou bien, si le papier est placé dans un verre et qu'on verse dessus une solution aqueuse d'ammoniaque, on obtient une belle liqueur bleue. Le papier coloré avec un sel de cuivre brûle avec une flamme verte. Le résidu sec ou le papier peuvent encore être traités par l'acide sulfurique dilué ; on filtre ; si le liquide filtré donne par l'ammoniaque une teinte bleue, ou par le ferrocyanure de potassium un précipité brun rougeâtre, ces réactions dénotent la présence du cuivre.

Une lame de fer parfaitement brillante et décapée, une lame de couteau, par exemple, peut aussi très bien servir à reconnaître la présence du cuivre. Cette lame, plongée dans la solution se recouvrira, au bout de quelque temps, d'une couche de cuivre métallique, si ce métal est présent.

Quand la matière colorante est le vert de Rinman (protoxyde de cobalt et oxyde de zinc), on peut la mettre en évidence en dissolvant dans un excès d'acide acétique le résidu sec insoluble dans l'eau. On fait passer à travers la solution un courant d'hydrogène sulfuré, qui donne un précipité blanc de sulfure de zinc, tandis que le cobalt restera en solution.

On peut s'assurer que le précipité blanc est du sulfure de zinc en le redissolvant dans l'acide chlorhydrique et en le laissant digérer jusqu'à ce que toute odeur d'hydrogène sulfuré ait disparu. On filtre, on ajoute un excès d'ammoniaque qui redissoudra le précipité blanc produit d'abord ; on filtre de nouveau, s'il est nécessaire, et on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque à la solution fortement ammoniacale ; le zinc sera précipité à l'état de sulfure blanc, insoluble dans un excès de réactif.

En résumé, quand un précipité blanc est produit par le sulfhydrate d'ammoniaque dans une solution claire et incolore fortement ammoniacale ou alcaline, il est toujours dû à la présence du zinc.

La liqueur, qui a été séparée par filtration du précipité blanc de sulfure de zinc, produit dans le premier essai par le courant d'hydrogène sulfuré et qui contient l'acétate de cobalt, a une couleur rose et donne par évaporation un résidu déliquescent d'une couleur violette ou bleue.

Couleurs jaunes. — Quand on s'est servi du chromate de plomb pour donner une couleur jaune à la substance suspecte, on peut facilement découvrir ce sel dans le résidu sec mentionné ci-dessus, en procédant comme suit :

Une partie du résidu sec est mélangée avec du borax fondu, et s'il y a du chrome, on obtient, à l'aide du chalumeau, une perle de couleur vert émeraude. Si, d'un autre côté une autre portion du résidu est mélangée avec de la soude et chauffée sur du charbon à la flamme de réduction du chalumeau, on obtiendra des globules de plomb.

Le chromate de plomb peut aussi être décelé en faisant bouillir une portion du résidu sec dans une solution de carbonate de potasse, qui le convertit en chromate de potasse, d'une couleur jaune clair ou jaune citron. L'addition de quelques gouttes d'acide azotique le convertit en bichromate de potasse, et la solution prend une teinte jaune orange. Si à une portion de cette solution on ajoute quelques gouttes d'acétate ou de nitrate de plomb, on produira un précipité jaune de chromate de plomb soluble dans la potasse caustique.

Si, au lieu de nitrate ou d'acétate de plomb, on se sert d'une solution de nitrate d'argent, un précipité rouge car-

min de chromate d'argent apparaît. Si la solution ne contient pas un excès d'acide, le précipité est violet.

Tous les oxydes et les sels de plomb peuvent être facilement caractérisés au moyen du chalumeau sur le charbon, car, chauffés à la flamme de réduction, ils donnent immédiatement des globules de plomb métallique. La réduction du plomb est tellement facile qu'il suffit de chauffer au rouge pour l'effectuer.

Si on met le feu à du papier ou à des cartes glacées ou émaillées avec du carbonate de plomb, l'opérateur peut remarquer d'abord qu'auprès du point enflammé il se produit une couche jaune d'oxyde de plomb, et en regardant attentivement la portion carbonisée du papier, on peut apercevoir un grand nombre de petits globules de plomb métallique.

Le carbonate de plomb étant toxique, il est, bien entendu, dangereux de se servir de papier émaillé ou glacé avec cette substance pour envelopper des articles comestibles. On a des exemples d'enfants qui ont été empoisonnés en mâchant ou en suçant de ces cartes.

La présence de l'orpiment est caractérisée dans le résidu sec en le chauffant au rouge sur une lame de platine. Dans ce cas, il brûle avec une flamme bleu pâle et se volatilise complètement. Cependant la meilleure réaction de l'orpiment est sa conversion en arsenic métallique. On l'exécute de la manière suivante :

Le sulfure d'arsenic (orpiment), ou le résidu sec où sa présence est supposée, est placé dans l'extrémité A du tube (fig. 20), et par-dessus on ajoute une quantité convenable

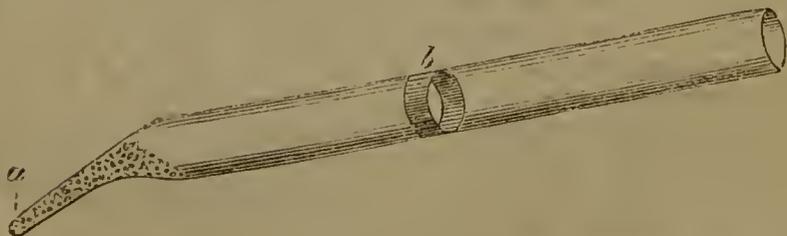


Fig. 20.

de tartrate de chaux récemment calciné. La portion du tube contenant le tartrate de chaux calciné doit être chauffée au rouge au moyen d'une lampe à alcool, système Argand, puis, quand il est rouge, l'extrémité A du tube contenant l'orpiment est placée dans la flamme de la lampe. Les vapeurs de sulfure d'arsenic traversant alors le mélange de chaux et de charbon, porté au rouge, sont

décomposées ; le soufre se combine à la chaux pour former du sulfure de carbone ; l'oxyde de carbone se dégage et un anneau d'arsenic métallique se dépose en B. On doit prendre soin que le tartrate de chaux calciné soit assez chaud. Autrement le sulfure d'arsenic pourrait être sublimé sans se décomposer. Au lieu de tartrate de chaux, on peut aussi employer de l'oxalate de chaux mélangé avec un peu de carbonate d'ammoniaque.

La gomme-gutte est caractérisée en ce que la solution des sucreries à examiner conserve une teinte jaune, la gomme-gutte étant partiellement soluble dans l'eau. Le meilleur procédé, pour reconnaître cette substance consiste à faire digérer les sucreries dans l'alcool rectifié ; ensuite on ajoute à la solution alcoolique filtrée de l'eau, qui précipitera cette gomme résine, puis, par addition d'ammoniaque, on obtiendra une coloration rouge. Le chlorure de plomb, le minium et autres composés du plomb peuvent être décelés exactement de la même façon que le jaune de chrome au moyen du chalumeau. On obtient ainsi un globule de plomb métallique ; ou bien on peut traiter le résidu par l'acide azotique et on filtre, puis on ajoute au liquide filtré une solution de sulfate de soude qui produira un précipité blanc de sulfate de plomb. Si, au lieu de sulfate de soude, on emploie l'iodure de potassium, on aura un précipité jaune d'iodure de plomb. Si l'on fait passer à travers la liqueur filtrée un courant d'acide sulfhydrique, on aura un précipité noir de sulfure de plomb.

Le cinabre ou le vermillon peuvent être décelés en dissolvant le résidu dans l'eau régale. On dilue avec de l'eau, on filtre et on essaye avec le chlorure de baryum, qui donne un précipité blanc de sulfate de baryte, le soufre du sulfure de mercure (vermillon) ayant été converti en acide sulfurique par l'action de l'eau régale. Cependant il ne faut pas oublier que les sulfures donnent toujours une certaine quantité d'acide sulfurique, lorsqu'on les traite par l'eau régale ou l'acide azotique. C'est pourquoi cet essai n'est pas concluant, à moins qu'on ne se soit préalablement assuré de l'absence d'autres sulfures.

Un autre procédé consiste à mélanger une partie de la matière rouge avec de la soude légèrement humectée, et à introduire le tout dans un tube de verre fermé à une extrémité. Si l'on porte alors l'extrémité du tube à la chaleur rouge, le mercure sera ramené à l'état métallique et se sublimerà sous la forme d'une couche grise dans laquelle la présence des globules de mercure peut être rendue apparente, si elle ne l'est déjà, par le frottement d'une baguette de verre. Le vermillon peut être aussi caractérisé en le

chauffant seul dans le tube de verre. Le vermillon se sublimera sans altération, sous la forme d'une poudre rouge.

Les jouets sont généralement colorés ou peints avec des substances vénéneuses identiques à celles que nous venons d'énumérer, et des accidents mortels ont été occasionnés chez des enfants qui les avaient portés à leur bouche.

DES CONFITURES

Les aliments de luxe que l'on désigne sous ce nom sont préparés avec des fruits, ou leur jus, et du sucre ; mais il est beaucoup de produits livrés sous le nom de confitures, qui contiennent une quantité assez considérable de substances étrangères ; il en est même qui ne renferment ni sucre cristallisable ni suc de fruits. On trouvera les diverses opérations effectuées au laboratoire municipal pour l'analyse de ces produits, dans les *Documents sur les falsifications des matières alimentaires*, 1882. Voici, d'après cet ouvrage, les essences employées pour donner le goût à ces confitures artificielles :

Essence de groseille.	}	Ether acétique.	5
		Acide tartrique.	4
		Acide benzoïque.	1
		Acide succinique.	1
		Ether benzoïque.	1
Essence de framboise.	}	Aldéhyde et acide œnanthique.	1
		Ether acétique.	5
		Acide tartrique.	5
		Glycérine.	4
		Aldéhyde et éther formique.	1
Essence d'ananas.	}	Ether benzoïque, butyrique.	1
		Ether amyl-butyrique, acétique.	1
		Ether œnanthique, méthyl-salylique.	1
		Ether nitreux, sébacique et succinique.	1
		Ether amyl-butyrique.	10
Essence de melon.	}	Ether butyrique.	5
		Glycérine.	5
		Aldéhyde et chloroforme.	1
		Ether sébacique.	10
		Ether valérianique.	5
Essence de cerise.	}	Glycérine.	5
		Ether butyrique.	4
		Aldéhyde.	2
		Ether formique.	1
		Ether benzoïque.	5
	}	Ether acétique.	5
		Glycérine.	5
		Ether œnanthique et acide benzoïque.	1

Essence de pomme.	{	Aldéhyde.	2
		Ether amyl-valérianique.	10
		Chloroforme, éther acétique.	1
Essence de poire.	{	Ether nitreux, acide oxalique.	1
		Glycérine.	4
Essence de pêche.	{	Ether acétique.	5
		Ether amyl-acétique, glycérine.	1
Essence de prune.	{	Ether formique, valérianique, butyrique.	5
		Ether acétique, glycérine, huile de persico.	5
		Aldéhyde et alcool amylique.	2
Essence de abricot.	{	Ether sébacique.	1
		Glycérine.	8
		Ether acétique et aldéhyde.	5
Essence de abricot.	{	Huile de persico.	4
		Ether butyrique.	2
		Ether formique.	1
Essence de abricot.	{	Ether butyrique.	10
		Valérianique.	5
		Glycérine.	4
Essence de abricot.	{	Alcool amylique.	2
		Ether amyl-butyrique, chloroforme.	1
		Ether cœnanthique et acide tartrique.	1

La recherche des matières employées à la coloration des confitures est indiquée à l'article *Vin*.

BORAX

BORATE DE SOUDE. — CHRYSOCHOLLE. — TINKAL
SEL DE PERSE.

Syn. anglais, Borax.

— allemand, Borsauers natron.

Le borax est un composé de l'acide borique et de soude, qu'on trouve principalement dans les Indes, d'où on l'exporte à l'état impur et naturellement recouvert d'une sorte de matière grasse ou savonneuse. Dans cet état impur, il est en cristaux hexaédriques plus ou moins aplatis, d'une couleur jaunâtre ou grise, et il est alors connu sous le nom de *Tinkal* ou de *Chrysocholle*, et ce n'est qu'après la purification qu'on lui donne le nom de borax. Alors il est blanc, sous forme de prismes hexaédriques réguliers légèrement efflorescents, d'une saveur un peu styptique, et il possède une réaction alcaline.

Le borax est fabriqué aussi et surtout en combinant directement la soude (carbonate de soude cristallisé) avec l'acide borique de Toscane (voyez *Acide borique*).

Ce borax artificiel, selon qu'il se dépose à une température supérieure ou inférieure à 56°, cristallise en octaèdres réguliers ou en prismes obliques.

L'essai du borax peut être fait très facilement au moyen d'un procédé imaginé par Gay-Lussac et analogue à celui employé pour l'alcalimétrie. Puisque l'acide sulfurique décompose le borate de soude d'une façon complète, si nous employons de l'acide sulfurique d'une force connue, la quantité qui sera nécessaire pour décomposer un poids connu de borax indiquera la quantité de soude contenue dans le sel. On peut donc ainsi facilement calculer par les équivalents la proportion de borax qui correspond à cette quantité de soude.

Les falsifications du borax consistent généralement en *sel ordinaire* et en *alun*. On peut facilement déceler ces impuretés : le sel marin par une solution de nitrate d'argent qui produira immédiatement un précipité blanc, cailleboté, de chlorure d'argent, insoluble dans les acides dilués, soluble dans un excès d'ammoniaque, et qui peut être séparé par filtration ou par décantation, après qu'il s'est déposé. On reconnaît la présence de l'alun par le précipité blanc volumineux que l'ammoniaque produit quand on en verse dans la liqueur ; ce précipité est soluble dans une solution de potasse caustique. L'adultération du borax par l'alun est quelquefois si considérable que par l'addition d'ammoniaque, toute la solution se prend en une gelée épaisse. Quand il en est ainsi, la présence de l'alun peut être facilement décelée, même au goût, l'alun ayant une saveur styptique, astringente, légèrement *acide*, tandis que celle du borax, moins styptique est légèrement *alcaline*, et la solution, si elle contient de l'alun, rougit la teinture de tournesol, tandis que celle du borax, au contraire, le ramène au bleu. Si le borax a été falsifié avec un dixième de son poids d'alun, il ne se dissout pas complètement dans l'eau, c'est-à-dire la liqueur reste trouble et un léger dépôt blanchâtre se produit au fond du vase.

BOUGIES STÉARIQUES

Celles que l'on emploie aujourd'hui sont généralement fabriquées avec un mélange d'acides stéarique et margarique que l'on obtient dans la saponification du suif par la chaux.

On ajoute aux bougies un peu de cire, environ 2 à 3 p. 100, dans le but de les rendre plus brillantes et plus uniformes,

On fabrique également des bougies de qualité inférieure, en substituant aux acides stéarique et margarique la mar-

garine et la stéarine que l'on obtient par la simple expression du suif.

Ces bougies se reconnaissent facilement : elles sont grasses au toucher, brûlent avec une flamme fuligineuse et répandent une odeur de suif ou de chandelle. De plus, leur prix est moins élevé que celui des bougies stéariques.

Mais c'est surtout avec la paraffine que l'on fraude les bougies. Pour découvrir cette addition on peut traiter la bougie suspecte par la potasse ; on saponifie ainsi l'acide stéarique ; puis on précipite par une solution concentrée de chlorure de sodium, le savon ainsi obtenu, qui est jeté sur un filtre et lavé à l'eau distillée jusqu'à complète dissolution. La paraffine reste sur le filtre ; on la dissout dans l'éther, on évapore et on pèse.

BROME

Syn. anglais, Bromine.
— allemand, Brom.

Ce corps, employé en quantité assez considérable pour la photographie et d'autres usages, est un liquide d'une couleur brun rougeâtre foncée, d'une odeur désagréable et suffocante, analogue à celle du chlore. La densité est de 2,97 et quand il est pur, il bout à $+ 63^{\circ}$. Le brome du commerce exige quelquefois une température de 120° pour entrer en ébullition ; ce qui, d'après M. Poselger, est dû à la présence de quantités variables de bromure de carbone, provenant de l'action simultanée du brome sur l'éther et l'alcool employés dans sa préparation.

Le brome peut être purifié en le distillant et en ne recueillant que les premières portions qui passent à 70° . Le brome pur est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool ; mais son meilleur dissolvant est l'éther. M. Poselger, dans les *Poggendorff Annalen*, dit : « Pendant la distillation de certains échantillons de brome du commerce, j'ai observé que le point d'ébullition se maintenait à 247° au lieu de 122 et que le liquide acquérait une teinte de plus en plus claire et devenant à la fin parfaitement incolore. Je poussai la coloration jusqu'à siccité et je trouvai un résidu de charbon.

« En séparant le brome de la dernière portion du liquide distillé au moyen d'une solution de potasse, j'obtins un liquide huileux, aromatique, incolore qui se trouve être, après analyse, du bromure de carbone. » On trouve du bromure de carbone dans la proportion de 6 à 8 p. 100, dans divers échantillons de brome de commerce. Il est très

probable que le bromure de carbone doit son origine dans ce cas à l'éther employé pour la préparation du brome.

Le brome contient quelquefois de l'iode : cette impureté est facile à mettre en évidence, au moyen d'un peu de limaille de fer et d'eau. Il se produit un mélange de proto-bromure et de protoiodure de fer. On ajoute alors un peu d'eau chlorée amidonnée. Le chlore décompose l'iodure et colore ainsi en bleu l'amidon.

BROMURE DE POTASSIUM

Syn. anglais, Bromide of potassium.
— allemand, Bromkalium.

Le bromure de potassium se trouve en cristaux cubiques, anhydres, incolores, d'une saveur âcre et salée, très solubles dans l'eau et un peu solubles dans l'alcool.

Le bromure de potassium impur peut contenir de l'iodure de potassium, du chlorure de potassium, du carbonate et du bromate de potasse.

Quand on soupçonne que le bromure est mélangé d'iodure de potassium, on en place quelques décigrammes sur un papier préalablement imprégné d'amidon ; on l'humecte et on le soumet à l'action du chlore, qui met l'iode en liberté, et le papier se colore en bleu. Un meilleur réactif est l'eau bromée qu'on ajoute au sel, après l'avoir placé dans de la benzine. Si cette dernière se colore en rouge, c'est un indice de la présence de l'iode.

Recherche du chlorure dans le bromure de potassium. Le bromure est d'abord essayé au point de vue de l'iode. Pour s'assurer s'il y en a, on dissout dans l'eau une petite quantité du sel dans un tube à essai et on ajoute un volume égal de sulfure de carbone. Par l'addition de quelques gouttes d'eau bromée, le sulfure de carbone se colore en violet sous l'influence de l'iode, s'il y en a. Quand cela a lieu, on l'enlève en totalité. Pour cela on dissout environ 5 grammes du sel dans de l'eau distillée et on ajoute de l'eau bromée, jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus de vapeurs violettes à l'ébullition ; la solution est alors évaporée à siccité pour enlever l'excès de brome et on obtient ainsi un bromure de potassium complètement débarrassé d'iodure, mais qui peut contenir du chlorure de potassium.

Le reste de l'opération pour la recherche du chlorure de potassium est basé sur ce fait qu'un poids donné de chlorure de potassium demande pour une précipitation complète une quantité beaucoup plus considérable d'une solution titrée de nitrate d'argent que le même poids de bromure de potassium.

Tandis que 1^{er},428 de nitrate d'argent précipite complètement 1 gramme de bromure, il faut 2^{es},278 pour précipiter 1 gramme de chlorure. On prépare d'abord une solution titrée de nitrate d'argent, en dissolvant 10 grammes de ce sel pur dans un litre d'eau distillée : chaque dixième de centimètre cube correspond à 1 milligramme de nitrate d'argent. On dissout dans 100 centimètres cubes d'eau distillée 1 gramme de bromure à essayer et préalablement débarassé de l'iode, 10 centimètres cubes de solution représentant 0^{es},10 de bromure de potassium, et demanderaient, s'il était pur, 14,2 centimètres cubes de la solution d'argent. Le chlorure de potassium demanderait 22,7 centimètres cubes.

M. Baudrimont a proposé un moyen de rendre la réaction finale plus délicate en ajoutant quelques gouttes de solution de chromate de potasse au bromure à essayer. Le nitrate d'argent qu'on y ajoute se combine d'abord avec la totalité de brome et de chlore, et la précipitation est complète lorsqu'il y a production d'un précipité rouge de chromate d'argent.

Il est évident que le bromure contiendra d'autant plus de chlorure que le nombre des divisions de la solution de nitrate d'argent employé dépassera 142. Avec un bromure contenant 1/10 de son poids de chlorure, on emploiera 150 divisions, et avec un mélange à poids égaux de bromure et de chlorure 184,5 divisions.

En somme, si le bromure contient 1, 2, 5, 4 dixièmes de chlorure, le nombre des divisions de la solution d'argent employée sera de $142 + 8,5$ divisions de $142 + 8,5 \times 2$, de $142 + 8,5 \times 3$, de $142 + 8,5 \times 4$, etc.

La présence du bromate de potasse est mise en évidence lorsqu'en traitant le bromure par l'acide chlorhydrique concentré, ce dernier prend une teinte jaunâtre due à du brome mis en liberté.

Le bromure contient du carbonate de potasse, si, lorsqu'en projetant une très petite quantité d'iode dans une solution de bromure, celle-ci reste incolore.

BRONZE

MÉTAL DES CLOCHES. — BRONZE A CANON

Syn. anglais, Bronze. — Bellmétal, Gun métal.
— allemand, Erz.

Les alliages ci-dessous consistent principalement en cuivre et en étain, dans des proportions variées; on y ajoute

quelquefois une petite quantité de zinc ou de plomb, ou même ces deux métaux à la fois. Voici les résultats de plusieurs analyses :

BRONZE des canons.	MIROIRS des téléscopes.	MONNAIES et médailles.	TAM-TAMS ou cymbales.	MÉTAL des canons. Statues.	MÉTAL des cloches.
Cuivre . . .	66	93 — 89	78 — 80	92 — 89	80 — 83
Etain . . .	33	7 — 11	22 — 20	8 — 11	10 — 17
Zinc . . .	»	» — »	» — »	» — »	6 — »
Plomb . . .	»	» — »	» — »	» — »	4 — »
	99	100 — 100	100 — 100	100 — 100	100 — 100

L'analyse du bronze, du métal des cloches ou des canons se fait de la même manière que celle du laiton (voyez Laiton).

CACHOU

Syn. anglais, Catechu, Japan earth.
— allemand, Catechu Katechusaft.

Le cachou est un extrait préparé en différentes contrées de l'Inde, en concentrant une décoction aqueuse des fruits et du bois de l'*Acacia catechu* (Légumineuses, Mimosées), ou de l'*Areca catechu* (Palmiers).

On donne quelquefois le nom de cachou au suc épais de *Nauclea Gambis* (Rubiacées).

Le cachou de Bombay, auquel on donne aussi le nom de *sachou de Pégu*, se présente en masses carrées, pesant de 60 à 80 grammes, d'une couleur brun rougeâtre, brillantes, d'une texture uniforme. La cassure est brillante et conchoïdale; sa densité est 1,09. Voici sa composition :

Tannin	52
Matière extractive	34
Mucilage	7
Impuretés	7
	<hr/> 100

Le cachou du Bengale, fourni également par l'*Acacia catechu*, est en morceaux ronds et aplatis, pesant de 100 à 120 grammes, d'une couleur de rouille à l'extérieur et brun foncé à l'intérieur. Il est plus compact que les autres sortes. Il contient des débris végétaux; sa cassure est terne. Il a 1,28 de densité. Voici sa composition :

Tannin..	49,5
Matière extractive.	36,5
Mucilage.	7 »
Impuretés.	7 »
	<hr/>
	100 »

Le *cachou de Malabar* est aussi en masses amorphes, d'une couleur de rouille à l'extérieur et terne, brun foncé. Il est cassant et recouvert de glumes de riz. Sa densité est 1,40. Voici sa composition :

Tannin..	45,8
Matière extractive.	59,9
Mucilage.	8,0
Impuretés et sable.	6,5
	<hr/>
	100,0

Le cachou est souvent falsifié par l'addition de différents autres extraits astringents, ou par l'incorporation de *sable*, *d'argile*, *d'ocre* et autres impuretés. Cependant quand on lui a ajouté d'autres extraits, le cachou est d'une couleur foncée, presque noire et d'une apparence brillante. Quelquefois aussi il est visqueux et adhère aux doigts.

D'ailleurs la saveur, au lieu d'être astringente, puis douce et agréable, est astringente et amère.

Le cachou étant complètement soluble dans l'eau et dans l'alcool, on peut en séparer facilement les impuretés, telles que le sable, etc.

Pour reconnaître la présence des extraits astringents ou de cachou de qualité inférieure, on dose le tannin.

Une des méthodes les plus faciles pour déterminer la quantité de tannin contenue dans le cachou à examiner consiste à traiter sa solution dans l'eau par une solution de gélatine. Il se produit un précipité qu'on lave, qu'on dessèche au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids; on le pèse: 100 grammes de ce précipité sec contiennent 40 grammes de tannin.

Le cachou est quelquefois falsifié par la *fécule*. On en reconnaît la présence en le traitant à froid par l'eau, puis par l'alcool; enfin on traite le résidu, qui est de la fécule, par l'iode.

CAFÉ

Syn. anglais, Coffee.
— allemand, Kaffe.

Les principales sortes commerciales de café sont : le moka ou café de Turquie, les cafés de la Jamaïque, de Saint-

Domingue, de Cuba, Porto-Rico, Berbice, Demerara, de Bourbon, de la Martinique et d'Haïti.

Toutes ces sortes de café sont améliorées par le temps et le café se trouve dans de meilleures conditions après deux ou trois ans de récolte.

Les caractères physiques du café sont les suivants : les grains doivent être de dimension moyenne, arrondis et doux au toucher, d'une couleur grisâtre, sans impuretés, et ils ne doivent pas dégager la plus légère odeur de moisi ou autre ; car les grains de café absorbent très facilement les odeurs des autres corps et acquièrent ainsi un parfum désagréable.

De nombreuses balles de café ont été endommagées pour avoir été embarquées dans des vaisseaux qui avaient servi auparavant à transporter du sucre. Quelques sacs de poivre suffisent pour gâter une cargaison entière de café.

Le café, même le meilleur et dans d'excellentes conditions, peut être détérioré par une mauvaise torréfaction, opération assez délicate et rarement bien exécutée. Si elle est incomplète, l'arôme du café ne se développera pas entièrement et le meilleur café peut alors donner une infusion fade ou insipide, d'un parfum un peu âcre. Si la torréfaction est poussée trop loin, l'arôme du café disparaît et l'infusion aura une saveur fade et amère.

Le café, après avoir été torréfié convenablement, doit être versé encore chaud dans des caisses de bois munies de couvercles fermant exactement. On le conservera ainsi jusqu'à ce qu'il soit froid et il ne faut pas le vider, comme cela se fait souvent, sur une claie à laquelle on communique un mouvement de va-et-vient, afin de le refroidir rapidement.

Quand on le torréfie par petite quantité, il peut être mis dans une feuille de papier brun et enveloppé de flanelle jusqu'à refroidissement complet.

On garde la même feuille de papier brun, pour des opérations ultérieures.

Le café torréfié doit être conservé dans des vases bien clos et parfaitement secs, les grains, quand ils ont été torréfiés convenablement, sont d'une belle couleur uniformément brune, brillante, et huileuse à la surface.

Le café en grains peut être de qualité inférieure ou il peut avoir été détérioré, soit par le contact avec d'autres substances, soit par l'eau de mer. On s'aperçoit de suite que le café est avarié au moyen de l'odeur et de la saveur seules des grains, la forme caractéristique de ceux-ci ne pouvant donner lieu à aucune substitution.

Mais il en est bien autrement pour le café moulu ; il peut être alors et il est, dans le fait, continuellement adultéré

sur une grande échelle par l'adjonction de plantes ou de racines pulvérisées, préalablement torréfiées, telles que la chicorée (*Cichorium Intybus*, de Linné), les racines de bette, de carotte, de panais, de garance, les haricots, les pois, le blé et autres substances torréfiées.

En somme, le café moulu offre une telle tentation aux falsifications, qu'on ne doit en acheter qu'aux marchands d'une honorabilité parfaite; et même il vaut beaucoup mieux, pour le consommateur, acheter un moulin et moudre son café chez lui. Cette dépense minime le mettra à l'abri de toute fraude et lui assurera une infusion de café d'un arôme excellent, car le café en poudre, même parfaitement pur, perd graduellement son arôme à la longue.

De toutes ces falsifications du café moulu, c'est l'addition de la chicorée qui est la plus fréquente.

Que la chicorée, ajoutée au café dans la proportion de 1 à 2 onces pour une livre, donne une infusion colorée, c'est là un point indiscutable. La chicorée donne du corps et de la couleur, mais c'est une qualité de nature douteuse, qui ne plaira certainement pas à un palais exercé.

Quoi qu'il en soit, la chicorée pouvant être achetée à part et à un prix très inférieur évidemment à celui du café, nous conseillons au consommateur d'acheter son café *non moulu* et d'y ajouter de la chicorée dans telle proportion que bon lui semblera.

Quant à ce qui concerne les propriétés médicinales de la chicorée qui, dit-on, amélioreraient celles du café et modifieraient son action stimulante, s'il en est ainsi, ce ne peut être que par dilution, et ceux qui à ce propos jugeraient l'addition de chicorée au café non seulement exempte de reproche, mais même utile, devront, d'après le même principe, permettre à l'épicier de mélanger du foin, de la paille ou du son à son thé, arrosé d'une décoction de bois de campêche. Le marchand de vin pourra aussi ajouter de l'eau à sa bière et à ses liqueurs, sans nul souci de la santé du consommateur et tout simplement pour corriger ou modifier l'action stimulante de ses produits.

La chicorée n'a d'autre propriété que celle de colorer en brun l'eau dans laquelle on la fait bouillir ou infuser et de donner en même temps un liquide d'une saveur plate, douceâtre, amère, et surtout d'être d'un prix beaucoup moins élevé que le café.

L'eau comparée à la bière et aux liqueurs possède cette dernière qualité à un degré éminent, et si elle était employée par le cafetier sur la même échelle que la chicorée l'est par l'épicier, il n'y aurait pas d'ivrognes.

L'adulteration du café par la chicorée peut être décelée

de la manière suivante : les racines de chicorée, après avoir été séchées dans un four, torréfiées et moulues, ressemblent au café moulu de façon à rendre la distinction impossible à première vue une fois le mélange fait. Mais si on mouille d'abord un peu de café suspect et qu'on le roule ensuite dans les doigts, on formera, s'il y a de la chicorée en quantité appréciable, une petite balle ou boulette, tandis que le café pur traité de la même manière ne peut être aggloméré et reste en poudre.

La présence de la chicorée peut être aussi décelée en jetant une certaine quantité de café suspect dans un verre d'eau sans agiter. Le café surnage un certain temps, mais la chicorée moulue absorbe l'eau immédiatement et tombe au fond du vase en donnant à la liqueur une couleur jaunâtre ou jaune brunâtre. Si, au lieu d'un verre, on se sert d'une bouteille renversée (*fig. 21*) dont on a enlevé le fond ou d'un entonnoir, la chicorée, qui tombe la première, peut être aussitôt séparée, en enlevant adroitement le bouchon, et est recueillie dans un récipient quelconque placé au-dessous. Ensuite elle peut être facilement caractérisée par sa saveur et son état pâteux.



Fig. 21.

Quand, au lieu de chicorée, on a employé le blé, les pois ou les haricots torréfiés, l'opérateur peut découvrir la fraude en faisant d'abord une infusion de café suspect, en le décolorant autant que possible à l'aide du charbon animal, et en essayant la liqueur froide avec une solution aqueuse ou alcoolique d'iode, qui produira dans ce cas la coloration bleue caractéristique indiquant la présence de l'amidon.

La chicorée, qui sert à falsifier le café, se trouve elle-même fréquemment adultérée. Ainsi, la chicorée moulue est souvent mélangé de riz et de blé, torréfiés et moulus, ou bien de biscuit ou de pain, ces substances étant d'un prix inférieur. Leur présence peut être décelée comme dans le café au moyen de la solution d'iode.

Un autre moyen consiste à projeter la poudre dans une bouteille renversée ou dans un entonnoir, comme il a été dit plus haut; la chicorée absorbant l'eau plus rapidement tombe la première au fond et peut être séparée.

La poudre de chicorée a été aussi adultérée avec de la brique pulvérisée de l'ocre et d'autres matières terreuses. La présence et la quantité de ces matières peuvent être très facilement déterminées en incinérant un poids donné du produit suspect; 100 grammes de chicorée pure donnent

de 4 à 5 grammes de résidu fixe. L'excès indique la fraude.

Le marc de café est la substance principalement employée pour adultérer la chicorée et le café. Cette fraude peut être découverte en desséchant d'abord la chicorée suspecte au bain-marie et en en jetant une pincée, quand elle est sèche, dans l'eau, comme ci-dessus. La chicorée absorbe l'eau et s'enfonce, tandis que le marc de café reste à la surface. Cependant le meilleur moyen de déceler cette falsification paraît être la force de l'infusion qui se trouve, bien entendu, d'autant plus faible que la fraude est plus considérable.

En somme, il est extrêmement facile de falsifier le café en poudre, tandis que c'est à peu près impossible pour le café en grains. Aussi conseillerons-nous au consommateur de ne jamais acheter le café moulu.

On rencontre aussi le café dans le commerce comme produit manufacturé, à l'état d'essence ou plutôt d'extrait de café. Cette préparation, pourvu qu'elle soit authentique, est particulièrement propre à l'usage des voyageurs, qui peuvent ainsi se procurer une tasse de très bon café, sans dérangement ni appareil.

CARBONATE D'AMMONIAQUE

SESQUICARBONATE D'AMMONIAQUE OU SOUS-CARBONATE D'AMMONIAQUE. — ALCALI VOLATIL CONCRET

Syn. anglais, Carbonate of ammonium. Smelling salts.
— allemand, Kohlensaures ammoniak.

Le sesquicarbonate d'ammoniaque du commerce contient souvent du *sel ammoniac* (chlorhydrate d'ammoniaque), du *sulfate d'ammoniaque*, des *matières organiques* et quelquefois aussi des traces de *carbonate de plomb* ou d'un sel de *chaux*.

Les impuretés sont décelées de la manière suivante :

Le sesquicarbonate d'ammoniaque pur chauffé dans un creuset de platine doit se volatiliser sans résidu. S'il reste un résidu charbonneux, il est dû à la présence de matières organiques; si le résidu est fixe, c'est du carbonate de plomb ou un sel de chaux qui se distinguent l'un de l'autre en humectant le résidu avec du sulfhydrate d'ammoniaque; s'il y a du plomb, le résidu noircira, tandis qu'il ne subira aucun changement de couleur si c'est de la chaux. De plus, si le sel ammoniac contient du carbonate de plomb, cette dernière substance ne se dissoudra pas si l'on traite le sel par l'eau.

Si du sel ammoniac ou un autre chlorure quelconque se trouve mélangé au carbonate d'ammoniaque, ce dernier doit être dissous dans l'eau, et la solution essayée par le nitrate d'argent produira alors un trouble ou un précipité blanc, selon la quantité de chlorure présent.

Si le sesquicarbonate d'ammoniaque est souillé par du sulfate d'ammoniaque, une addition de nitrate de baryte à la solution aqueuse du sel préalablement sursaturé d'acide nitrique produira un précipité de sulfate de baryte.

Comme ces impuretés n'existent généralement qu'en très faible proportion, leur quantité est plus exactement déterminée au moyen de liqueurs titrées de nitrate d'argent ou de baryte.

Quand le sesquicarbonate d'ammoniaque est souillé par de l'*huile empyreumatique*, il laisse un résidu charbonneux après avoir subi l'action de la chaleur, et sa solution dans un acide dilué est brune et même noire.

Comme le sesquicarbonate d'ammoniaque exposé à l'air se convertit graduellement en bicarbonate d'ammoniaque, il contient toujours un peu de ce dernier sel.

Le sesquicarbonate d'ammoniaque pur est translucide et incolore.

CARBONATE DE BARYTE

Syn. anglais, Carbonate of baryum.
— allemand, Kohlensaureskali.

Ce sel contient souvent un peu et quelquefois beaucoup de *sulfate de baryte*; la présence de ces impuretés est facilement mise en évidence en dissolvant une portion de l'échantillon dans l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique dilués. S'il y a du sulfate de baryte, il restera à l'état insoluble, car le carbonate de baryte est complètement soluble dans ces deux acides. On décante et on filtre la liqueur dans laquelle on verse de l'acide sulfurique qui précipitera le nouveau tout le baryum à l'état de sulfate de baryte. Ce dernier lavé, séché, calciné et pesé, doit se trouver dans la proportion de 117 grammes pour chaque 99 grammes de carbonate de baryte sur lequel on a opéré. La liqueur épurée par filtration du sulfate de baryte ainsi produit ne doit pas donner le plus léger précipité par l'ammoniaque, par le sulfhydrate d'ammoniaque, le carbonate de potasse ou de soude, l'oxalate d'ammoniaque ou d'autres réactifs.

Un précipité donné par l'oxalate d'ammoniaque indiquera la présence d'un sel de chaux; cette addition est assez fréquente.

D'ailleurs, un précipité quelconque produit par un réactif indiquera une impureté.

On peut encore s'assurer de la pureté du carbonate de baryte à examiner en en faisant bouillir une certaine quantité dans l'eau distillée. On filtre et on évapore la liqueur filtrée à siccité. S'il reste un résidu, c'est une impureté. Cependant *Frésenius* a montré que le carbonate de baryte n'est pas *complètement insoluble* dans l'eau, car 14 137 parties d'eau dissolvent une partie de carbonate de baryte.

CARBONATE DE MAGNÉSIE

Syn. anglais, Carbonate of magnesium.
— allemand, Kohlensaure talkerde.

Le carbonate de magnésie du commerce se trouve en morceaux cubiques d'une belle couleur blanche, doux au toucher, inodores, sans saveur et d'une densité de 0,294.

Cette substance est souvent souillée de *craie* (*carbonate de chaux*), cela provient soit d'une addition frauduleuse, soit de ce que les sels magnésiens dont on l'a retirée contenaient des sels de chaux; comme c'est le cas quand on retire le carbonate de magnésie des eaux mères provenant de la préparation du nitrate de potasse ou du sel marin. On obtient le plus pur en précipitant une solution de sulfate de magnésie par une solution chaude de carbonate de potasse ou de soude.

La présence du carbonate de chaux est mise en évidence en dissolvant une portion du carbonate de magnésie à essayer dans l'acide chlorhydrique; on filtre, on sature l'excès d'acide avec une solution aqueuse d'ammoniaque, puis on y ajoute une solution d'oxalate d'ammoniaque: on obtient un précipité d'oxalate de chaux. On recueille rapidement le précipité sur un filtre, on le lave, on le chauffe dans un creuset de platine et on pèse. Le poids obtenu est celui du carbonate de chaux contenu dans la substance.

On peut aussi apprécier la valeur du carbonate de magnésie par la quantité d'oxyde qu'il fournit par calcination 45 p. 100 environ.

CARBONATE DE PLOMB.

Syn. anglais, Carbonate of lead. White lead.
— allemands, Kohlensaures bleioxyd. Bleiweiss.

Le carbonate de plomb est une combinaison de l'acide carbonique avec le plomb ; il est d'une belle couleur blanche, insoluble dans l'eau ; il est décomposé au rouge par la chaleur qui chasse l'acide carbonique et laisse du protoxyde de plomb.

La céruse est un article de commerce très important ; elle est très employée dans la peinture à l'huile.

La véritable céruse du commerce cependant n'est pas du carbonate de plomb parfaitement pur : elle contient aussi généralement une faible proportion d'oxyde de plomb hydraté dont la présence paraît être nécessaire pour augmenter la propriété que possède la céruse de *couvrir*.

La céruse est l'objet d'un grand nombre de falsifications. Les principales sont les *sulfates de baryte, de plomb, de chaux* et la *craye*.

La présence du sulfate de baryte et du sulfate de plomb peut être facilement décelée en traitant un poids connu de la céruse à essayer, 10 grammes par exemple, par un excès d'acide nitrique dilué. Une légère effervescence se produit tout d'abord et lorsqu'on s'aperçoit que toute action cessé, après avoir fait bouillir la liqueur, étant l'acide en excès, on verse le tout dans une grande capsule de porcelaine et on fait évaporer à siccité à une douce chaleur. Le résidu sec doit alors être traité par l'eau distillée afin de redissoudre les nitrates formés, et on jette le tout sur un tre.

Le précipité ou la portion insoluble qui reste sur le filtre formé par du sulfate de plomb ou de baryte. On le lave soigneusement, on le sèche, on le calcine, puis on le pèse. Afin de s'assurer si cette partie insoluble est constituée par du sulfate de baryte ou de plomb, on y verse quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque. Si le précipité noircit, c'est du sulfate de plomb et s'il reste blanc, c'est du sulfate de baryte.

Cependant comme les sulfates de plomb et de baryte peuvent se trouver simultanément dans la céruse à essayer peut-être aussi de la *silice* en poudre fine, il est nécessaire de procéder de la manière suivante :

Après avoir bien lavé et séché une portion du résidu soluble dans l'acide nitrique dilué, on le chauffe au chaufferon sur un morceau de charbon et s'il se dégage, en agitant avec de l'acide chlorhydrique, une odeur

caractéristique d'hydrogène sulfuré, l'opérateur peut être assuré qu'il y a du sulfate de baryte.

En conséquence, admettant que ces trois substances se trouvent dans la céruse, on doit mélanger intimement le résidu insoluble et bien lavé avec environ trois fois son poids de carbonate de potasse; on le fait fondre pendant une demi-heure environ dans un creuset de porcelaine en ayant soin de ménager la chaleur au commencement, de peur que la masse en ébullition ne s'échappe par-dessus les bords du creuset. La masse après avoir été fondue puis refroidie est traitée par l'eau chaude, et on fait bouillir. La solution est filtrée, puis on sursature soigneusement la liqueur filtrée avec de l'acide nitrique dilué qu'on ajoute par petites portions à la fois à cause de l'effervescence et on fait évaporer le tout à siccité. La masse sèche étant alors traitée par l'eau bouillante, s'il reste un résidu insoluble, granuleux, c'est de la *silice*. Si la liqueur séparée de la silice par filtration donne, par l'hydrogène sulfuré, un précipité noir, la céruse contenait du sulfate de plomb.

Le sulfate de baryte peut être calciné avec le filtre, sans crainte de le convertir en sulfure de baryum. Mais comme le sulfate de plomb serait réduit par le charbon du filtre, il vaut mieux, après sa dessiccation, l'enlever du filtre par grattage aussi complètement que possible, brûler le filtre séparément et ajouter les cendres au sulfate de plomb qu'on a retiré du filtre. On calcine le tout avant de le peser.

Quand la céruse est falsifiée avec de la craie ou de la chaux, on en reconnaît la présence en dissolvant une portion de l'échantillon à examiner dans de l'acide nitrique très dilué et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que la solution en possède fortement l'odeur; il se produit un précipité noir qui est du sulfure de plomb et qu'on sépare par filtration. On fait alors bouillir la liqueur filtrée jusqu'à ce que toute odeur d'hydrogène sulfuré ait disparu. Après une nouvelle filtration, si elle est nécessaire, on peut précipiter la chaux soit à l'état d'oxalate de chaux par l'oxalate d'ammoniaque, soit à l'état de sulfate de chaux au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool. Dans le premier cas la liqueur filtrée doit être neutralisée par l'ammoniaque et par l'addition d'oxalate d'ammoniaque, il se produit immédiatement un précipité d'oxalate de chaux.

Quand on veut doser la chaux, on laisse reposer longtemps la liqueur contenant le précipité, car l'oxalate de chaux se dépose très lentement; de plus, il est convenable de faire bouillir la liqueur et de la laisser déposer avant de la filtrer, autrement le liquide filtré serait trouble. On recueille sur un filtre l'oxalate de chaux précipité, on le lave, on le

sèche et on le chauffe avec le filtre dans un creuset de platine. Pendant cette opération l'oxyde de carbone se dégage et brûle avec une flamme bleue, puis on pèse le résidu formé par du carbonate de chaux. Si la chaleur n'a pas été trop forte, le carbonate de chaux n'aura pas perdu de son acide carbonique et du poids du carbonate de chaux, on déduira celui de la chaux qui se trouve dans l'échantillon.

50 grammes de carbonate de chaux représentent 28 grammes de chaux.

Le dosage de la chaux à l'état de sulfate de chaux donne des résultats plus exacts. Dans ce cas, de l'acide sulfurique est d'abord versé dans la liqueur filtrée, puis on y verse de l'alcool; le sulfate de chaux étant insoluble dans un mélange d'alcool et d'eau est précipité, puis recueilli sur un filtre qu'on lave avec de l'alcool dilué, qu'on sèche, qu'on chauffe et qu'on pèse.

68 grammes de sulfate de chaux représentent 28 grammes de chaux.

On peut aussi déterminer la quantité de carbonate de chaux qui se trouve dans la céruse à essayer en versant une solution de carbonate d'ammoniaque dans la liqueur d'où l'on a séparé le sulfure noir de plomb. On filtre cette liqueur après l'avoir préalablement fait bouillir jusqu'à disparition complète de toute odeur d'hydrogène sulfuré. L'addition de carbonate d'ammoniaque produira un précipité de carbonate de chaux qu'on peut recueillir ensuite sur un filtre, qu'on lave, qu'on sèche, qu'on chauffe doucement et qu'on pèse. La solution de carbonate d'ammoniaque employée dans ce but doit d'abord être mélangée avec un peu d'ammoniaque pure et avant de filtrer le carbonate de chaux précipité on doit laisser digérer le tout pendant un temps assez long dans un lieu chaud, afin que le dépôt puisse bien se former.

CARBONATE DE SOUDE

CRISTAUX

Syn. anglais, Carbonated natron, soda;

— allemand, Einfach kohlensaures natron.

Les cristaux de carbonate de soude du commerce sont souvent adultérés dans des proportions considérables par addition de cristaux de *sulfate de soude* dont le prix est inférieur de moitié à celui du carbonate. Le sulfate de soude peut être employé au même usage que le carbonate.

Il est facile de découvrir cette fraude et de déterminer la quantité de sulfate en dissolvant un poids connu de cristaux dans l'eau, en sursaturant la solution par l'acide nitrique et en y ajoutant une solution de nitrate de baryte jusqu'à cessation de précipité. On fait bouillir le tout, on laisse reposer le précipité (qui est formé par du sulfate de baryte) et on la recueille sur un filtre. On le lave, on le sèche, on le calcine et on le pèse. 117 de sulfate de baryte représentent 162 de cristaux de sulfate de soude.

Quelquefois aussi le carbonate de soude du commerce contient du chlorure de sodium (sel marin). On en décèle la présence en essayant la solution claire (ou celle qu'on a séparée par filtration du sulfate de baryte) et acidifiée par l'acide nitrique, par une solution de nitrate d'argent qui produira un précipité de chlorure d'argent, s'il y a du chlorure de sodium. On fait bouillir le tout pendant quelques instants et on laisse reposer; le précipité est séparé par filtration; on le lave, on le sèche avec soin et on le fond dans un petit creuset de porcelaine, puis on le pèse. 144 de chlorure d'argent représentent 60 de chlorure de sodium.

Il ne faut pas oublier que les cristaux de soude du commerce contiennent toujours des traces de sulfate de soude et de chlorure de sodium, et qu'ils renferment toujours 62.69 d'eau de cristallisation.

CARMIN

Syn. anglais, Carmine.

— allemand, Carmin.

Le carmin est une matière colorante d'un rouge magnifique qu'on retire de la cochenille, insecte hémiptère. On recueille les insectes femelles, qui servent seules à la fabrication du carmin, sur les nopals, peu de temps après la fécondation.

Cette matière colorante étant d'un prix élevé, on la falsifie souvent en y ajoutant de l'*amidon*, de l'*alumine*, du *talc* ou du *vermillon*; quelquefois aussi on y laisse de la matière animale provenant de la cochenille. Ces impuretés accidentelles ou volontaires sont facilement décelées en chauffant le carmin avec de l'ammoniaque qui dissout complètement la matière colorante et laisse les impuretés à l'état insoluble. On sèche le résidu à une douce chaleur au bain-marie et on pèse.

La différence de couleur du carmin de différentes fabriques, *quand le carmin est pur*, dépend de la quantité d'alumine qui a servi à le précipiter.

Les soins qui ont été apportés dans la fabrication, la pureté de l'atmosphère et probablement d'autres causes encore influent sur sa couleur.

CARTHAME

Syn. anglais, Safflower.
— allemand, Saflor.

Le carthame (*Carthamus tinctorius*) est une plante originaire des Indes orientales cultivée dans les jardins de l'Orient, de l'Europe centrale et méridionale. On cueille ordinairement les fleurons isolés (Planchon). Il présente la même apparence que le safran, dont on le distingue par une simple inspection, et il n'en a ni la saveur ni l'odeur.

Le carthame contient deux matières colorantes : l'une jaune est soluble dans l'eau, l'autre rouge est extraite à l'aide d'un carbonate alcalin et de l'acide citrique.

Le meilleur carthame vient des Indes. Le carthame de bonne qualité doit donner 5 p. 100 de matière colorante rouge; cette matière colorante, qu'on trouve dans le commerce à l'état liquide sous le nom d'extrait de carthame ou de *rouge végétal*, est généralement mélangée de talc finement pulvérisé.

On traite d'abord le carthame par de l'eau froide, assez longtemps pour enlever la matière colorante jaune; on doit continuer le lavage jusqu'à ce que l'eau passe incolore à travers le filtre. On reprend ensuite par l'alcool; ce dernier véhicule dissout la matière colorante rouge qu'on isole en chassant l'alcool par évaporation.

Ou bien, après avoir enlevé la matière colorante jaune, on extrait la matière colorante rouge en faisant macérer le carthame pendant une heure ou deux dans son poids d'eau contenant un dixième de carbonate de soude. On sépare par expression la liqueur fortement colorée en brun. On y immerge alors des écheveaux de coton, et on y ajoute, en quantité suffisante pour saturer l'alcali, soit du jus de citron, soit une solution d'acide citrique ou d'acide tartrique. La liqueur devient rouge, et la matière colorante rouge se fixe sur le coton, mélangée avec un peu de matière colorante jaune qu'on enlève ensuite par des lavages à l'eau. Le coton ainsi traité est alors plongé dans un bain, composé de 20 parties d'eau et 2 parties de carbonate de soude; le coton se décolore immédiatement; on le retire et on l'exprime, puis on précipite la matière colorante rouge en versant du jus de citron dans le bain.

Selon *Dumas*, la meilleure méthode d'essai du carthame

consiste à prendre un échantillon pesé de carthame, à le laver et à le traiter par le carbonate de soude, comme il a été dit plus haut; on précipite ainsi la matière colorante rouge qui se dépose sur un poids connu de coton, et on compare l'intensité de la coloration ainsi obtenue avec d'autres quantités de coton du même poids et colorés avec le même poids de carthame, d'une qualité connue, ou avec différents échantillons de carthame qui serviront à déterminer leur valeur comparative.

CASTORÉUM

Syn. anglais, Castor.

— allemand, Bibergeil.

Le castoréum est une substance sécrétée par un rongeur, le castor (*Castor fiber*). Elle se trouve dans deux poches situées dans la région inguinale du castor.

Pendant la vie de l'animal, le castoréum est mou, onctueux, presque fluide; mais quand la poche a été séparée de l'animal, il se dessèche et devient friable, mais non dur, d'une couleur terne, noir brunâtre. On peut alors le pulvériser facilement.

Le castoréum a une odeur forte, caractéristique et désagréable; une saveur amère, piquante, aromatique et persistante.

L'odeur du castoréum est d'autant plus forte qu'il est plus récent; mais il perd beaucoup de son poids par la dessiccation. Par conséquent, en achetant du castoréum on doit préférer celui qui, desséché, possède une odeur forte. Celui qui est inodore et insipide doit être rejeté.

On rencontre plusieurs sortes de castoréum dans le commerce: les deux principales sont le castoréum de Russie et celui du Canada. Le meilleur nous vient de Russie ou plutôt de Sibérie; mais celui du Canada est à peu près le seul qu'on trouve actuellement dans le commerce.

Autrefois, le castoréum était une substance excessivement chère et par conséquent se trouvait fréquemment falsifié. Aujourd'hui son prix est moins élevé, mais les falsifications, au lieu de diminuer, paraissent au contraire avoir augmenté en proportion.

Le castoréum est non seulement falsifié, mais il est quelquefois fabriqué de toutes pièces au moyen de *sang desséché*, mélangé de *gommes*, telles que la *gomme ammoniacque*, et additionné ou non d'un peu de véritable castoréum. Le tout est renfermé dans des poches artificielles. Cependant on découvre facilement cette fraude en comparant le cas-

toréum falsifié au véritable castoréum et cela de la manière suivante :

Les poches qui contiennent le véritable castoréum sont divisées par des cloisons membraneuses, qui ne se rencontrent pas dans les poches artificielles.

Si le contenu des poches est examiné, on reconnaîtra que le castoréum est authentique non seulement parce qu'on trouvera au centre une cavité, mais aussi parce que le castoréum sera enveloppé dans des membranes et y adhérera, de telle sorte qu'on ne pourra l'en détacher par l'eau ou par l'alcool, à moins de lui faire subir une dessiccation préalable et de le briser ensuite.

Dans le castoréum artificiel, on trouvera au contraire que la poche est plus grosse et plus arrondie que celle du véritable castoréum. On a imité ce dernier avec le scrotum de jeunes boucs ou la vésicule biliaire du mouton. On trouvera aussi, que le contenu des poches est constitué par une substance molle ou friable, d'une couleur rouge demi-transparente, n'ayant qu'une faible odeur de castoréum. On verra aussi qu'il se dissout facilement par l'alcool et qu'il devient noir lorsqu'on verse dessus un persel de fer : car la substance employée pour le falsifier contient généralement du tannin. On y a aussi ajouté des balles de plomb pour lui donner du poids. On l'a additionné frauduleusement de sagapénium, de gomme ammoniacque.

Dans le faux castoréum on remarquera l'absence des membranes qui cloisonnent l'intérieur.

CHLORATE DE POTASSE

Syn. anglais, Chlorate of potassium.

— allemand, Chlorsaures kali.

Le chlorate de potasse, tel qu'on le trouve dans le commerce, est généralement pur. Quelquefois cependant il contient du chlorure de potassium.

Quand il est pur, le chlorate de potasse a un goût fraîche, acerbé, et se présente sous la forme de cristaux aplatis, d'apparence nacré, solubles dans l'eau, beaucoup plus à chaud qu'à froid. Il fuse sur les charbons ardents et détone par le choc quand il est mélangé avec des substances combustibles.

La solution du chlorate de potasse pur n'est pas troublée par l'addition de nitrate d'argent; mais s'il contient du chlorure de potassium, il se produit immédiatement un précipité de chlorure d'argent, soluble dans l'ammoniacque.

Pour déterminer la quantité de *chlorure de potassium*

contenue dans le chlorate à essayer, on peut employer la solution titrée du nitrate d'argent dont il a été fait mention à l'article *Essai de l'argent*.

Un poids donné, 10 grammes, par exemple, de chlorate est dissous dans un poids égal d'eau, et à l'aide d'une burette graduée on verse la solution titrée de nitrate d'argent dans la solution de chlorate. On agite soigneusement après chaque addition de nitrate d'argent ; on s'arrête quand une goutte de nitrate d'argent ne produit plus de précipité. Le nombre de divisions employées indique la quantité de chlore et par conséquent celle de chlorure de potassium, 55,5 de chlore représentent 74,5 de chlorure de potassium.

Quand le chlorate de potasse est souillé par du chlorure de potassium, le meilleur moyen de le purifier consiste à le dissoudre simplement dans l'eau bouillante. Par le refroidissement, le chlorate de potasse cristallise, tandis que le chlorure de potassium, qui est beaucoup plus soluble, reste en dissolution dans l'eau mère.

Le chlorate de potasse peut aussi être falsifié avec du *mica*, que l'on reconnaît à son insolubilité dans l'eau. On y ajoute aussi quelquefois du *nitrate de potasse*.

Dans ce cas il suffit de mettre un peu du sel suspect dans un tube à essai avec un peu d'eau et de tournure de cuivre. en versant quelques gouttes d'acide sulfurique on obtiendra des vapeurs rutilantes nitreuses, tandis que le chlorate de potasse ne donne que des vapeurs jaunes d'acide hypochlorique.

On peut encore ajouter à la dissolution un cristal de sulfate de fer, puis quelques gouttes d'acide sulfurique pur; la présence d'une trace de nitrate donnera lieu immédiatement à une teinte rose plus ou moins foncée (réactif de Richemond de Bassyn).

CHLOROFORME

Syn. anglais, Chloroform.
— allemand, Chloroform.

Les substances qu'on trouve le plus souvent mélangées au chloroforme sont : l'*alcool*, l'*aldéhyde*, l'*acide chlorhydrique*, l'*acide hypochloreux* et quelques composés méthyliques.

Le chloroforme pur, d'après Soubeiran, doit gagner la partie inférieure d'un mélange à parties égales d'acide sulfurique et d'eau.

La présence de l'*alcool* peut être décelée en chauffant le chloroforme avec de l'acide chromique ou avec du chromate-acide de potasse et de l'acide sulfurique; la production

d'une coloration verte indique l'alcool. De plus, ce dernier produit de l'opalescence quand on mélange d'eau le chloroforme.

Le chloroforme est quelquefois préparé avec de l'alcool méthylique; il est alors beaucoup moins pur que celui qu'on obtient avec l'alcool ordinaire. Sa densité est plus faible; il est doué d'une odeur empyreumatique repoussante et produit une sensation désagréable quand on le respire. Il contient environ 6 p. 100 d'une huile empyreumatique contenant du chlore, brûlant avec une flamme fuligineuse, plus légère que l'eau et bouillant à 158° environ.

Selon *Gregory* (*Proc. Roy. Soc. Edinburgh*, 1850, p. 391), le chloroforme impur peut se reconnaître à l'odeur désagréable qu'il laisse, après son évaporation, sur une étoffe qui en a été imbibée, et par la couleur jaune ou brune qu'il communique à l'acide sulfurique pur, quand on l'y mélange avec agitation.

Le chloroforme pur, placé sur de l'acide sulfurique, produit une surface de contact convexe à la partie supérieure, tandis que le chloroforme impur donne une surface de contact plane.

Selon *Roussin* (*J. PHARM.* 5, XXXIV, 206), la pureté du chloroforme peut être vérifiée au moyen du *binitrosulfure de fer* qu'on obtient par l'action du sulfate ou du chlorure ferrique sur un mélange de sulfure d'ammonium et de nitrate de potasse. Le chloroforme pur en contact avec ce sel reste incolore; mais s'il contient de l'alcool, de l'éther, de l'alcool méthylique, de l'aldéhyde, il prend une couleur brun foncé.

Pour purifier le chloroforme, *Grégoire* recommande de l'agiter et de le laisser en contact avec de l'acide sulfurique jusqu'à ce que ce dernier ne se colore plus. On décante alors et on met le chloroforme en contact avec une petite quantité de peroxyde de manganèse pour le débarrasser de l'acide sulfureux.

Selon *Abraham* (*PHARM. JOURN. TRANS.*, X, 24), le chloroforme ainsi purifié se décompose rapidement et on y a constaté, au bout d'un certain temps, la présence de l'acide chlorhydrique et du chlore libre.

Selon *Christison* (*Ibid.* X, 285), le chloroforme se conserve bien après avoir été traité une fois par l'acide sulfurique; mais l'action prolongée de ce liquide, surtout s'il est souillé d'acide nitreux, exerce une action décomposante.

L'alcool est souvent reconnu immédiatement par la couleur laiteuse du liquide. S'il s'y trouve dans une proportion de 50 à 50 p. 100, la densité de l'échantillon est bien inférieure à 1,496, et quand on en laisse tomber une goutte dans un

peu d'eau, au lieu de s'enfoncer tout en restant claire et translucide, la gouttelette devient opaque et perlée. Par l'agitation, le mélange devient laiteux et le chloroforme ne se dépose parfaitement qu'après un long espace de temps. Après la séparation totale, on observe que le volume primitif de chloroforme diminue. En réalité, l'alcool a été dissous et enlevé au chloroforme, dont le volume est diminué d'autant. De cette façon on peut souvent déterminer la quantité d'alcool présent. Par exemple, on prend 50 gouttes du chloroforme suspect, on les met dans un tube étroit, on marque le niveau auquel le liquide affleure, puis on y ajoute environ 7 grammes d'eau distillée et on agite fortement. On laisse reposer une heure; le chloroforme se réunit au fond du tube et on peut alors constater, par la diminution de son volume, la quantité d'alcool en dissolution.

Le Dr *Letheby* pense qu'une grande quantité du chloroforme employé en Amérique est souillée par de l'alcool, car, d'après le rapport du professeur *Meigs*, il a une faible densité qui est de 1,450.

L'aldéhyde est une autre substance qui peut se rencontrer accidentellement dans le chloroforme. On le reconnaît à son action réductrice sur l'hydrate d'oxyde d'argent et à la propriété qu'il possède, étant chauffé avec un peu de potasse, de communiquer à celle-ci une teinte brune.

Il est douteux qu'il exerce une influence nuisible dans les inhalations de chloroforme; mais il est probable qu'il est converti en acide acétique, et ce dernier est quelque peu irritant. Dans un échantillon de chloroforme fourni à l'hôpital de Londres (London Hospital), le Dr *Letheby* a trouvé jusqu'à 53 p. 100 d'acide chlorhydrique libre, quantité qui, à l'état gazeux, s'élève à 500 p. 100 du volume du chloroforme liquide. Cet échantillon, lorsqu'on voulut l'employer, donna lieu aux accidents les plus graves; il occasionna de la toux, de la dyspnée, une forte congestion, suivie rapidement de prostration et d'un collapsus presque complet. Si ce chloroforme avait été employé par des mains inexpérimentées, il aurait, sans aucun doute, occasionné la mort du malade. Le chloroforme contenant cet acide a généralement une odeur irritante; il rougit le tournesol et produit un précipité blanc quand on l'agite avec une solution de nitrate d'argent.

L'acide hypochloreux peut être décelé par son odeur, il rougit, puis blanchit partiellement le papier de tournesol et il donne un précipité blanc avec une solution de nitrate d'argent.

L'éther chlorhydrique peut être quelquefois reconnu dans le chloroforme. On met sa présence en évidence en

agitant le chloroforme avec de l'eau, puis on décante et on distille au bain-marie. L'odeur de l'éther chlorhydrique est très manifeste dans les portions qui passent les premières à la distillation.

Composés méthyliques. — Il est regrettable que ces composés dangereux ne soient pas faciles à découvrir. Un des meilleurs indices de leur présence est l'effet qu'ils produisent sur le système animal. Ils occasionnent une céphalalgie particulière et une rapide prostration. On peut souvent observer ces effets dans les inhalations très courtes de chloroforme, et il n'est guère douteux qu'ils ne soient la cause du malaise qui suit si souvent l'emploi de certains échantillons de chloroforme.

CHLORURE DE BARYUM

Syn. anglais, Chloride of barium.
— allemand, Chlorinbarium.

Le chlorure de baryum est rarement impur; cependant il est quelquefois souillé par du *chlorure de strontium*, du *nitrate de strontium*, du *chlorure de calcium* ou du *perchlorure de fer*. Dans ce dernier cas, il a une teinte jaune.

Le chlorure de baryum pur cristallise en prismes rhomboïdaux, aplatis, transparents, qui décrépitent quand on les chauffe. Il possède une saveur très amère, piquante et nauséuse. Sa densité est 2,85.

La présence du strontium est mise en évidence en faisant digérer une partie de ce sel dans l'alcool; en l'enflammant, on a une flamme rouge caractéristique.

La présence du perchlorure de fer est indiquée par le précipité bleu produit par l'addition de ferrocyanure de potassium à la solution.

La présence du chlorure de calcium se reconnaît tout d'abord par la déliquescence de ce sel; ensuite en traitant le sel par de l'alcool pur, le chlorure de calcium est dissous, tandis que le chlorure de baryum ne l'est pas. On jette le tout sur un filtre pour séparer le chlorure de baryum.

La liqueur filtrée qui contient le chlorure de calcium est évaporée à siccité à une douce chaleur; puis on y ajoute de l'acide nitrique et on recherche la chaux dans la liqueur à l'aide d'un mélange d'acide sulfurique et d'alcool qui produira un précipité de sulfate de chaux insoluble dans l'alcool aqueux; ou bien, après avoir neutralisé la liqueur par de l'ammoniaque, on y ajoute de l'acide oxalique qui donnera un précipité d'oxalate de chaux.

La solution de chlorure de baryum pur dans l'eau distillée

doit être parfaitement claire et limpide. L'ammoniaque, le sulfhydrate d'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré ne doivent pas agir sur elle, ni la rendre trouble.

L'addition d'acide sulfurique à une solution de chlorure de baryum doit le précipiter entièrement à l'état de sulfate de baryte. Ce dernier étant séparé par filtration, la liqueur filtrée, évaporée dans un creuset de platine, ne doit pas laisser le plus léger résidu.

CHLORURE DE SODIUM

Syn. anglais, Chloride of sodium, common salt, salt.
-- allemands, Chlornatrium, salzauresnatrium, Steinsalz.

Le chlorure de sodium est souvent additionné d'eau dans le but d'augmenter son poids; quelquefois aussi il contient des *sulfates* ou des *nitrates de chaux* ou de *magnésie* ou bien les chlorures de ces métaux. On le falsifie encore avec du *sulfate de soude*, de l'*alun*, des *matières terreuses*, etc.

Pour découvrir ces impuretés, on procède de la manière suivante: Quand le sel a été arrosé avec de l'eau afin d'en augmenter le poids, son apparence indique suffisamment la fraude. Mais pour déterminer la quantité d'eau, il est nécessaire de peser une certaine quantité de sel, 100 grammes, par exemple, qu'on réduit préalablement en poudre fine. Puis on le place à l'étuve dans une capsule de porcelaine jusqu'à ce que le poids ne varie plus. La perte de poids indique la quantité d'eau, et si cette quantité excède 6 à 8 p. 100, c'est là l'indice d'une addition directe d'eau ou de la présence de sels déliquescents.

Le *sulfate de chaux* se reconnaît facilement à son insolubilité dans l'eau, surtout en présence de l'alcool. On recueille le sulfate de chaux précipité sur un filtre, on le lave avec de l'alcool faible, on le sèche et on le pèse. Si le sel est souillé par des sulfates solubles, une solution de chlorure de baryum produira aussitôt un précipité de sulfate de baryte.

Ainsi, par exemple, afin de rendre évidente la présence du *sulfate de soude* dans le sel marin et d'en déterminer la proportion, on dissout 100 grammes du sel à examiner dans l'eau distillée; on filtre la liqueur, on lave le filtre, puis on ajoute à la liqueur filtrée une solution de chlorure de baryum jusqu'à cessation de précipité. On laisse le tout au repos afin de permettre au sulfate de baryte de se déposer; on décante, on jette sur un filtre le précipité, on le lave à l'eau bouillante, on sèche, on chauffe au rouge dans un creuset de platine et on pèse. 117 de sulfate de baryte

représentent 40 d'acide sulfurique et par conséquent 72 de sulfate de soude anhydre ou l'équivalent de tout autre sulfate.

Cependant le sel marin contient ordinairement une petite quantité de sulfate de soude, qui ne doit pas excéder en moyenne 1 p. 100. Une proportion plus considérable indiquerait une addition frauduleuse. S'il s'y trouve des sels terreux solubles, on obtiendra un précipité par l'addition de carbonate de soude. On peut déterminer le poids de ce précipité après l'avoir lavé et desséché.

Si le sel à essayer contient un carbonate, on peut le mettre en évidence par un acide, tel que l'acide chlorhydrique dilué, qui produit une effervescence immédiate.

La proportion du carbonate présent peut se déterminer par la méthode alcalimétrique (voyez *Alcalimétrie*) : 6 grammes de sel pur doivent être exactement précipités par 17 grammes de nitrate d'argent et le précipité ainsi produit, après avoir été lavé, séché et fondu soigneusement, doit peser 14^{gr},4.

Le sel marin peut aussi être analysé au moyen d'une burette graduée avec une liqueur titrée de nitrate d'argent de la manière décrite à l'article *Essai d'argent par voie humide* (voyez *Argent*).

CHLOROMÉTRIE

On donne le nom de chlorométrie à l'ensemble des procédés employés pour déterminer la force ou la valeur commerciale des substances dont on peut obtenir le chlore. Le chlorure de chaux, le chlorure de potasse et le chlorure de soude sont les plus importantes de ces substances. Le chlorure de chaux est un mélange d'hypochlorite de calcium, de chlorure de calcium et d'hydrate de chaux. Il se détériore beaucoup par son exposition à l'air, et peut devenir absolument inactif, car il perd graduellement son chlore et se convertit en carbonate de chaux.

Cette altération est commune à tous les autres chlorures décolorants, qui sont de même décomposés par tous les acides, même l'acide carbonique.

La valeur du chlorure de chaux dépend en même temps de la quantité de chlore qu'il contient et de celle qui peut être mise en liberté. Cette estimation est fort importante pour les usages industriels.

1^o *Modification de la méthode de Gay-Lussac.* — Ce procédé est fondé sur la transformation du calomel (protochlorure de mercure) en sublimé corrosif (bichlorure de

mercure) par le chlore mis en liberté du chlorure décolorant.

On prépare un liquide tenant en suspension une quantité connue de protochlorure de mercure. On y verse une quantité donnée de la solution de chlorure de chaux à examiner, jusqu'à ce que le liquide devienne parfaitement clair. La quantité de chlore employée et par conséquent la valeur décolorante du chlorure sera calculée d'après le nombre de divisions de la burette que l'on aura employé.

Préparation de la liqueur mercurielle type. — Chaque 255^{gr},5 de protochlorure de mercure demande 35^{gr},5 de chlore pour le convertir en bichlorure; d'autre part, chaque 58^{gr},5 de sel commun, qui est le chlorure le plus convenable pour cela, contient 35^{gr},5 de chlore, ou 164^{gr},7 contiennent 100 grammes de chlore.

On mesure 50 centimètres cubes d'une dissolution d'un sous-sel de mercure, le sous-azotate par exemple, on verse dans un vase à précipité et l'on dilue avec 120 à 150 grammes d'eau. D'autre part, on dissout dans l'eau 8^{gr},24 de sel marin, de façon à obtenir 100 centimètres cubes. On introduit cette solution dans une burette divisée en centimètres cubes et on la verse, au moyen de cette burette, dans la solution de sous-azotate, que l'on doit tenir pendant ce temps au bain-marie. L'addition de la solution salée doit être faite jusqu'à ce que la dernière ne produise plus de précipité.

Supposons qu'on ait employé 20 divisions de la solution : comme 100 divisions représentent 8^{gr},24 de sel marin ou 5 grammes de chlore, les 20 divisions représenteront 1^{gr},648 de sel = 1 gramme de chlore. Nous arrivons, par conséquent, à cette conclusion que 50 divisions de sous-azotate de mercure exigent 1 gramme de chlore pour convertir le sel en sous-chlorure. Si des 50 divisions on en fait 100 en ajoutant de l'eau, on aura une solution telle que 10 divisions correspondent à 10 centigrammes de chlore, et par conséquent chaque division à 1 centigramme.

Titrage du chlorure. — 10 grammes de l'échantillon, choisis dans les différentes parties du produit et mêlés avec soin, sont triturés dans un mortier avec un peu d'eau. On ajoute graduellement de l'eau, on agite et on laisse déposer les parties les plus lourdes. Le liquide laiteux est décanté et le précipité est de nouveau trituré avec de l'eau; on le laisse déposer, et le liquide surnageant est réuni au premier dans un vase gradué en centimètres cubes. On complète avec de l'eau un certain volume, 500 centimètres cubes par exemple.

D'autre part, on verse dans un vase à précipité cent divisions de la solution type de sous-azotate de mercure, on les étend d'eau, on y ajoute un excès de solution de sel marin et on acidule avec l'acide chlorhydrique.

Alors on verse peu à peu, au moyen d'une burette graduée, la solution de chlorure de chaux dans le liquide tenant en suspension le calomel récemment formé ; l'addition est faite jusqu'à ce que le liquide soit clarifié, ce qui indique que tout le calomel est transformé en sublimé corrosif. La solution doit être continuellement agitée pendant que se fait l'addition du chlorure, et elle doit être maintenue acide.

D'après ce qui a été dit plus haut, il est évident que le nombre de divisions de la burette employées pour clarifier la solution mercurielle correspond à 1 gramme de chlore.

Si nous supposons que 200 centimètres cubes aient été employés, la valeur de l'échantillon sera indiquée par la proportion suivante :

$$200 : 1 :: 500 : x$$

d'où $x = 2^{\text{sr}},5$, quantité de chlore contenue dans les 10 grammes de produit mis en expérience.

Ce procédé donne de bons résultats. Le seul inconvénient qu'il présente consiste en ce que la solution de sous-azotate de mercure peut varier en donnant naissance à un sel basique qui se dépose, changeant par là même la constitution de la liqueur.

2° *Modification du procédé de Gay-Lussac par l'acide arsénieux.* — Cette méthode est fondée sur le fait suivant : lorsqu'on met en contact de l'acide arsénieux, de l'eau et du chlore, l'acide arsénieux se transforme en acide arsénique, et il y a production d'acide chlorhydrique.

On reconnaît que l'oxydation est complète au moyen d'une dissolution d'indigo ajoutée dans la liqueur : tant que tout l'acide arsénieux n'est pas transformé en acide arsénique, cette dissolution n'est pas altérée. Lorsque la transformation est totale, le chlore réagit sur l'indigo et le décolore.

L'opération chlorométrique se compose donc : 1° de la préparation de la liqueur arsénieuse ; 2° de celle de la liqueur chlorée et du titrage de cette solution au moyen de la liqueur arsénieuse.

A. *Préparation de la liqueur arsénieuse.* — Il s'agit d'obtenir une dissolution telle qu'elle soit oxydée par son volume de chlore. La quantité d'acide arsénieux qui exige 1 litre de chlore pour sa transformation en acide arsénique est $4^{\text{sr}},439$. On dissout donc dans 50 grammes d'acide chlorhydrique étendu de son poids d'eau $4^{\text{sr}},439$ d'acide arsénieux, on étend d'eau de façon à compléter un litre,

B. *Préparation de la liqueur chlorée et titrage.* — On préleve 10 grammes du chlorure à examiner avec les précautions indiquées précédemment et on les traite par l'eau de la même façon. On complète le volume d'un litre.

On met alors dans un vase à précipité (*fig. 22*) 10 centimètres cubes de la liqueur arsénieuse, mesurés au moyen d'une pipette (*fig. 23*), on les colore avec une goutte ou deux de la solution d'indigo; puis on introduit dans une burette divisée en dixièmes de centimètres cubes (*fig. 24*) une certaine quantité de dissolution chlorée, et on en fait couler goutte



Fig. 22.

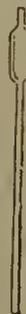


Fig. 23.



Fig. 24.

à goutte dans le vase contenant la liqueur arsénieuse en agitant continuellement ce dernier; on continue l'addition jusqu'à disparition de la teinte bleue. On déduira du nombre de divisions employé la quantité de chlore contenue dans la liqueur.

Afin d'arriver à un résultat plus précis, on devra recommencer une nouvelle opération en n'ajoutant la matière colorante qu'en dernier lieu. Si, par exemple, on emploie 98 divisions, on verse immédiatement dans la liqueur arsénieuse 90 divisions, on colore, puis on verse avec précaution la quantité de liqueur chlorée nécessaire pour obtenir la décoloration. Supposons que 96 divisions soient nécessaires, on aura pour quantité de chlore contenue dans les 10 grammes en expérience,

$$\frac{10 \times 1000}{96} = 1 \text{ litre } 041 \text{ centimètres cubes.}$$

Un kilogramme du chlorure contiendra 104 litres 1 de chlore. Le titre chlorométrique sera donc 104°, 1.

5° M. Pénot a indiqué un procédé plus sensible, qui consiste à préparer la liqueur arsénieuse en faisant dissoudre 4^{gr},59 d'acide arsénieux dans une dissolution de carbonate de soude (15 grammes par litre) et complétant le volume de 1 000 centimètres cubes.

On prépare comme ci-dessus la solution d'hypochlorite, dans laquelle on verse la solution arsénieuse jusqu'à ce qu'elle ne contienne plus de chlore libre. On s'en assure en en prenant de temps à autre une goutte sur une

baguette et en humectant du papier ioduré, amidonné ; lorsque le papier cesse de bleuir, on peut conclure à l'absence de chlore libre dans la liqueur et l'opération est terminée. Du nombre de divisions employées on conclut la quantité de chlore contenue dans l'hypochlorite.

4° *Procédé Otto.* — Ce procédé est fondé sur la transformation des sels de protoxyde de fer en sels de sesquioxyde par le chlore, en présence de l'eau. Le calcul des équivalents montre que $0^{\text{sr}},50$ de chlore transforment en sulfate de sesquioxyde $3^{\text{sr}},9$ de sulfate de protoxyde. On ajoute à une dissolution de sulfate de fer d'un titre connu la solution chlorée à examiner ; la fin de l'opération sera indiquée au moyen du cyanure rouge, qui ne devra plus donner de coloration bleue lorsqu'elle sera terminée, alors le nombre de divisions employé permettra de connaître la quantité de chlore contenue.

On dissout dans 50 centimètres cubes d'eau $3^{\text{sr}},9$ de sulfate ferreux précipité par l'alcool et séché à l'air, et on acidule avec un peu d'acide sulfurique.

D'autre part, on pèse 5 grammes du chlorure à examiner, qu'on délaye dans l'eau comme dans les opérations précédentes, on amène le volume à 50 centimètres cubes, on verse alors dans la solution ferreuse la liqueur chlorée au moyen d'une burette graduée jusqu'à ce qu'une goutte du liquide essayé par le cyanure rouge ne donne pas de coloration.

Une proportion fera connaître le titre de la liqueur chlorée et par conséquent du chlorure en expérience.

5° Un autre procédé consiste dans l'emploi du *ferrocyanure de potassium*, qui est transformé par le chlore en ferricyanure et chlorure de potassium. Chaque double équivalent, soit 368 parties de ferrocyanure anhydre ou 422 parties de ferrocyanure cristallisé exigent un équivalent ou 35,5 de chlore pour se transformer.

L'opération est calquée sur la précédente, et la fin de l'opération est indiquée lorsque la liqueur ne donne plus de précipité avec une solution de peroxyde de fer.

6° Une *modification de la méthode d'Otto* est basée sur ce fait que dans les conditions indiquées, le chlore du chlorure décolorant change le protochlorure de fer en perchlorure, qui à son tour est de nouveau réduit à l'état de perchlorure par le cuivre métallique ; de là, dissolution d'une certaine quantité de ce métal. Deux équivalents de cuivre dissous correspondent à un équivalent de chlore.

On délaye dans l'eau 2 grammes de la poudre à essayer, et l'on mêle le produit ainsi obtenu à une solution de protochlorure de fer fraîchement préparée en dissolvant

60 centigrammes de fer pur dans l'acide chlorhydrique. On ajoute un excès d'acide chlorhydrique et la liqueur est soumise à l'ébullition après addition d'une feuille de cuivre assez épaisse, parfaitement propre et polie, et d'un poids d'environ 4 grammes. L'ébullition est prolongée jusqu'à ce que la couleur du liquide, d'abord foncée, devienne verte. On retire alors le cuivre du flacon, on le lave à l'eau distillée, on le sèche et on le pèse; une perte de poids de 63^{gr},4 de cuivre, soit deux équivalents, correspond à 35,5 de chlore.

Pour tous ces dosages, la solution chlorée doit être récemment préparée, car il se produit des réactions secondaires, et l'on serait exposé à trouver un titre supérieur au titre réel.

CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE

Syn. anglais, Sal ammoniac, Chloride of ammonium.
— allemand, Salzsures ammoniak.

Le chlorhydrate d'ammoniaque ou sel ammoniac se rencontre dans le commerce sous forme de pains ou gâteaux incolores, translucides, concaves d'un côté, convexes de l'autre, ou bien encore en masses coniques cristallisées, blanches, dures, un peu élastiques et, par conséquent, difficiles à pulvériser : ce sel est inodore, mais il a une saveur amère et âcre. Quand il est pur, il cristallise de ses solutions en cristaux octaédriques ou cubiques qui présentent l'apparence de barbes de plume. Sa densité est 1,45. Il est inaltérable ou très légèrement déliquescent à l'air : soluble dans 3 parties d'eau froide et dans son poids d'eau bouillante, il est complètement soluble dans l'alcool. Il abaisse la température en se dissolvant dans l'eau : sous l'action de la chaleur, il fond et se volatilise sans se décomposer.

Le sel ammoniac contient généralement quelques impuretés qui se composent surtout de *sulfate d'ammoniaque*, de *chlorure de sodium*, de *sulfate de soude* et de *sulfate de magnésie*. Quelquefois aussi il contient du *fer* ou du *plomb* : le premier de ces métaux provenant de la volatilisation d'un peu de chlorure de fer, avec lequel il se combine pour former un chlorure double de fer et d'ammonium. Le plomb provient du contact du gâteau de sel ammoniac avec le dôme de plomb contre les parois duquel il se condense graduellement.

On reconnaît le *sulfate d'ammoniaque* en dissolvant une certaine quantité de sel ammoniac dans l'eau et en essayant par le chlorure de baryum qui produira un précipité blanc

de sulfate de baryte en présence du sulfate d'ammoniaque ou de tout autre sulfate soluble.

On met facilement en évidence la présence des autres impuretés parce qu'elles sont fixes. Il suffit de chauffer le sel ammoniac au rouge dans un creuset de platine, les impuretés restent.

On peut caractériser la présence du plomb ou du fer en dissolvant du sel ammoniac dans l'eau et en divisant la solution en deux parties. A l'une on ajoute, d'abord, un peu d'acide nitrique, et si, en versant une goutte ou deux de ferrocyanure de potassium, il se produit un précipité bleu, c'est une preuve qu'il y a du fer.

On met en évidence le plomb en faisant passer à travers la deuxième portion de la solution un courant d'hydrogène sulfuré, qui donnera un précipité noir de sulfure de plomb.

La solution aqueuse de sel ammoniac pur ne doit pas avoir de réaction sur les papiers réactifs, il ne doit être ni précipité ni même coloré soit par l'hydrogène sulfuré, soit par le sulfhydrate d'ammoniaque, ainsi que par une solution de phosphate de soude et d'ammoniaque. Il doit se volatiliser complètement par la chaleur, et si avant la volatilisation complète du sel on observe un abondant résidu de charbon, c'est un indice de la présence de matières organiques.

CHOCOLAT ET CACAO

Syn. anglais, Chocolate.
— allemand, Cocoa.

Le chocolat est une préparation obtenue en broyant du sucre avec des semences de cacao, préalablement torréfiées et décortiquées. Cette opération s'exécute à l'aide d'un appareil qui peut être soit une pierre plate avec un cylindre d'acier, soit des rouleaux coniques de pierre tournant sur une table circulaire de même substance, soit un moulin de forme spéciale. Le moulin ou les pierres sont chauffés à environ 100°; le sucre et les semences de cacao torréfiés et décortiqués sont ainsi réduits en une masse sirupeuse; celle-ci est reçue dans des moules de formes variées, où elle durcit par refroidissement.

Aux semences de cacao et au sucre, le fabricant ajoute quelquefois, et cela surtout en Angleterre, de l'*arrow-root*.

Baucoup de personnes préfèrent le chocolat ainsi préparé, parce que le beurre de cacao est ainsi plus facilement émulsionné et digéré. La préparation connue sous le nom de poudre de cacao ou poudre de chocolat (*cocoa-powder*), quand elle est bien faite, consiste seulement en semences

de cacao, sucre et *arrow-root* mélangés et broyés ensemble et pulvérisés en faisant passer la masse à travers un tamis et en la refroidissant.

Le cacao en poudre ou en tablettes préparées comme il est dit ci-dessus est un des aliments les plus agréables, les plus nourrissants et les plus faciles à digérer ; il appartient à la classe des substances alimentaires parfaites. Mais, malheureusement, un grand nombre de préparations vendues sous le nom de chocolat, de tablettes de cacao et de poudre de chocolat consistent en un mélange de *semences de cacao mauvaises* ou *avariées*, avec leurs *enveloppes*, de *sucre brut* de qualité tout à fait inférieure, *broyés avec de la fécule de pommes de terre*, de vieux *biscuits de mer*, de la *farine brute* mélangée de *son*, de la *graisse animale* (généralement du suif) ou même de *résidus de suif fondu*. On a rencontré de la poudre de cacao fabriquée avec de l'amidon humecté d'une décoction d'enveloppes de semences de cacao et sucré avec de la mélasse. On a trouvé du chocolat fait avec les mêmes substances, additionnées de *suif* et d'*œere*.

Le vrai chocolat est d'une couleur brun foncé ; celui qui a été falsifié est généralement plus rouge. Cependant cette teinte plus vive est quelquefois donnée à de l'excellent chocolat, surtout en Espagne, à l'aide d'un peu de rocou. Cette addition n'est pas répréhensible, à la condition toutefois que le rocou soit pur, ce qui n'est pas toujours le cas (voyez *Roeou*).

Le vrai chocolat doit se dissoudre dans la bouche sans y produire la sensation de graviers et il doit laisser une sensation particulière de fraîcheur. Lorsqu'on l'a fait bouillir avec de l'eau, il ne doit pas former une gelée par refroidissement. S'il en est ainsi, c'est qu'il s'y trouve de l'amidon ou de la farine. De plus, l'adjonction de farine ou d'amidon peut être facilement décelée au moyen de la coloration bleue donnée à la décoction après refroidissement par une solution d'iode.

On découvre la brique pilée et d'autres matières terreuses en incinérant un poids donné du chocolat ou du cacao à essayer ; les impuretés restent dans les cendres et peuvent être facilement reconnues. Cette adultération est aussi facilement décelée en jetant 50 grammes du chocolat pulvérisé aussi finement que possible dans environ 250 grammes d'eau froide et en agitant le tout vivement pendant dix minutes environ. On laisse reposer le tout pendant environ deux minutes et on décante la liqueur surnageante ; on trouvera alors la matière terreuse déposée sous forme de sédiment au fond du vase.

La dégustation peut faire reconnaître la présence de

graisses animales, car le chocolat possède généralement dans ce cas un goût de fromage. Quand du beurre ordinaire ou de l'huile y ont été ajoutés, il a une saveur rance, ce qui est tout à fait caractéristique, car le beurre de cacao reste toujours très agréable au goût.

La présence de *graisse animale* ou d'*huile* peut aussi être mise en évidence en saponifiant une certaine quantité de chocolat de la manière suivante : On râpe environ 120 grammes du chocolat à examiner et on le fait bouillir avec de l'eau et de la potasse caustique.

Quand la graisse est saponifiée, on dilue la masse avec une quantité suffisante d'eau, et on filtre à trois ou quatre reprises. Le produit laiteux de la filtration qui est, en somme, une solution de savon, est alors sursaturé par de l'acide nitrique; celui-ci met en liberté le corps gras qui surnage sur la liqueur après refroidissement; on le recueille sur un filtre et on en frotte une petite portion entre les doigts. L'odeur qui se dégagera indique généralement son origine. Mais on peut rendre cette odeur encore plus caractéristique en chauffant une petite quantité dans une petite capsule. Le beurre de cacao pur n'a pas d'odeur.

On peut encore épuiser le chocolat par l'éther sulfurique; par évaporation le corps gras se dépose et sa nature peut alors être déterminée comme ci-dessus.

Le dosage de la théobromine fournira de bonnes indications; voici comment on peut l'effectuer :

On traite 20 à 30 grammes de chocolat par l'eau bouillante dans un ballon avec un léger excès de sous-acétate de plomb; on filtre et on lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que le liquide filtré ne précipite plus par l'acide phosphotungstique; il faut en tout 700 à 800 centimètres cubes d'eau.

Le liquide filtré est additionné de soude caustique et évaporé jusqu'à un volume d'environ 50 centimètres cubes. On acidule fortement par l'acide sulfurique et on filtre. Le liquide filtré est précipité par un grand excès de phosphotungstate de soude à une chaleur modérée et en agitant, ce qui rend le précipité floconneux; après quelques heures on filtre le liquide refroidi, on lave avec de l'eau acidulée à 6 à 8 p. 100 d'acide sulfurique, puis on introduit le filtre et le précipité dans un becherglas avec un excès d'eau de baryte; on chauffe légèrement, puis on précipite l'excès de baryte par l'acide carbonique, on filtre bouillant et on lave le précipité à l'eau bouillante. Le liquide filtré est évaporé dans une capsule en platine, on pèse le résidu laissé à 100°, puis on calcine au rouge; la différence de poids entre les deux pesées donne la théobromine. (*Laboratoire municipal.*)

Si le chocolat a été mélangé d'enveloppes broyées de semences de cacao, l'emploi du microscope est le meilleur moyen pour découvrir cette fraude, ou bien, après avoir traité une certaine quantité de chocolat par l'éther, le résidu peut être épuisé par l'eau chaude, qui enlèvera toutes les parties solubles et en laissera de nouveau un résidu dans lequel on pourra voir les fines granulations des loques broyées au moyen d'une loupe.

La présence des enveloppes des semences de cacao dans le chocolat paraît être nuisible à la santé. Le D^r *Ure* rapporte dans son *Dictionnary of Arts, Manufactures and Mines*, que des échantillons de chocolat fabriqué à la *Victualling Yard*, Deptford, à l'usage de la marine royale, à l'aide de moulin appartenant au gouvernement, furent soumis à son examen par ordre des lords de l'amirauté, à la suite des circonstances suivantes :

Pendant quelque temps ce chocolat avait été distribué à des marins et à des convicts pour leur déjeuner, à la dose de 50 grammes par jour. Plusieurs des hommes se plaignirent de maux de cœur, vomissements, diarrhées et autres indispositions; quelques cas eurent une terminaison fatale.

Un examen attentif du chocolat ne put faire découvrir aucune impureté ni substance nuisible, excepté une matière graveleuse, insoluble dans l'eau et qui fut reconnue après un examen plus approfondi, pour être formée de fines particules d'enveloppes de semences de cacao. Celles-ci une fois ingérées demeuraient fixées dans les villosités de l'estomac et des intestins, où elles produisaient de l'irritation et tous les symptômes observés par plusieurs médecins de la marine.

En France, on incorpore habituellement à la pâte de chocolat un peu de vanille pour l'aromatiser. Quatre gousses suffisent pour aromatiser 3 kilogrammes de chocolat.

La saveur du véritable chocolat pur s'améliore par le temps; l'inverse a lieu pour le chocolat mauvais ou adultéré: mais les semences torrifiées perdent bientôt leur arôme, si on les expose à l'air.

CHROMATE DE PLOMB

Syn. anglais, Chromate of lead.

--- allemand, Chromsaures Bleioxyd.

Le chromate de plomb est d'une belle couleur jaune; tel qu'on le trouve dans le commerce, il est souvent adultéré par du *sulfate de plomb*, du *sulfate de baryte*, du *sulfate de chaux*, et cela dans de fortes proportions. Les *carbonates de plomb* et de *chaux* ont aussi été employés dans ce but; mais

en traitant par un acide le chromate de plomb falsifié avec ces dernières substances, il se produit une effervescence immédiate qui trahit la présence d'un carbonate et la fraude est ainsi dévoilée. Cependant il n'en est pas ainsi pour les sulfates de baryte, de plomb ou de chaux, et par conséquent ces substances sont presque exclusivement employées pour les falsifications. Le sulfate de chaux a la préférence; il passe pour donner à la couleur jaune du chromate plus de vivacité et de moelleux.

La couleur vendue sous le nom de *Jaune de Cologne* se compose de 25 parties de chromate de plomb, 15 parties de sulfate de plomb et 60 parties de sulfate de chaux.

On peut reconnaître la présence du sulfate de chaux de la manière suivante :

On réduit en poudre fine une certaine quantité du chromate suspect; on le mélange intimement avec un quart de son poids de charbon finement pulvérisé et on calcine le tout dans un creuset couvert. Par cette opération, le sulfate de chaux sera converti en sulfure de calcium, et en traitant le résidu par de l'acide chlorhydrique dilué, on aura un dégagement d'hydrogène sulfuré suffisamment reconnaissable à son odeur (odeur d'œufs pourris). Ensuite on jette le tout sur un filtre et, à la liqueur filtrée qui est d'une couleur verte, on ajoute de l'ammoniaque qui précipitera tout, excepté la chaux. On filtre de nouveau, et si on ajoute à la liqueur filtrée de l'oxalate d'ammoniaque, on obtiendra un précipité l'oxalate de chaux.

L'analyse du chromate de plomb peut être faite de la manière suivante : Après avoir réduit tout d'abord le chromate de plomb en poudre ténue, on le plonge dans de l'acide chlorhydrique et on fait bouillir le tout en ajoutant en même temps de l'alcool, afin de convertir le chromate de plomb en chlorure de chrome qui reste en solution, et en chlorure de plomb qui reste indissous en même temps que les sulfates de chaux ou de baryte qui peuvent s'y trouver. On recueille ces substances insolubles sur un filtre, on les lave avec de l'alcool dilué, on les sèche et on les pèse. On fait ensuite bouillir la liqueur filtrée qui contient tout le chlorure de chrome et on y verse de l'ammoniaque jusqu'à ce que la totalité du chrome soit précipitée à l'état d'oxyde de chrome hydraté. La liqueur surnageante est alors incolore. L'oxyde de chrome hydraté est recueilli sur un filtre, lavé, séché et soigneusement calciné dans un creuset de platine couvert, et pesé. 40 parties d'oxyde de chrome égalent 52 d'acide chromique, et, par conséquent, 164 de chromate de plomb.

En conséquence, en supposant pur le chromate de plomb

soumis à l'analyse, puisque 164 de chromate de plomb contiennent :

Oxyde de plomb.	112
Acide chromique.	52
	<hr/>
	164

les résultats obtenus par l'analyse de cette quantité seront 40 de sesquioxyde de chrome précipité par l'ammoniaque correspondant à l'acide chromique. 52
140 de chlorure de plomb insoluble dans l'alcool dilué, composés de

Plomb.	104
Chlore.	56
	<hr/>
	140

et correspondant à

Oxyde de plomb.	112
Chromate de plomb.	164

Par conséquent, si la quantité de chromate de plomb examiné était, par exemple 2^{gr},05, on doit obtenir d'un côté

Sesquioxyde de chrome.	0,609
Chlorure de plomb.	1,000

ou, en d'autres termes, chaque décigramme de chromate de plomb sur lequel on opère doit donner 0^{gr},024 d'oxyde de chrome et 0^{gr},04 de chlorure de plomb.

Avant de traiter le chromate de plomb par l'acide chlorhydrique, on doit le réduire en poudre excessivement fine par lévigation; si l'on négligeait cette précaution, certaines portions ne seraient pas décomposées.

On a quelquefois falsifié le chromate de plomb avec de l'*amidon*. Dans ce cas, il est facile d'en déterminer la proportion par la perte de poids qu'éprouve le chromate chauffé fortement dans un creuset. On perçoit durant cette opération une odeur manifeste de substance végétale qui brûle.

CHROMATE DE POTASSE

Syn. anglais, Chromate of potassium.
— allemand, Chromsaures kali.

Le chromate neutre de potasse est un sel important qu'on emploie pour la préparation de tous les autres chromates, et celui de plomb principalement. Le chromate de potasse pur cristallise en rhomboèdres réguliers; mais, comme il s'effleurit facilement, il forme souvent une masse cristalline

d'une couleur jaune citron. Il possède une saveur amère et désagréable, il est très soluble dans l'eau.

On trouve quelquefois dans le commerce un produit appelé chromate de potasse, qui est composé de 56,7 de sulfate de potasse et 43,3 de chromate de potasse. Ce produit falsifié se reconnaît facilement, quand il est cristallisé, par ses cristaux prismatiques à quatre ou six pans, terminés par des pyramides à quatre ou six faces, tandis que le chromate de potasse pur est en rhomboèdres réguliers, non terminés par des pyramides. Mais quand il est en masses effleurées, on ne peut découvrir la fraude qu'en procédant à l'analyse de la manière suivante :

On dissout dans l'eau un poids donné, 50 grammes, par exemple, du sel suspect, et on y ajoute ensuite une solution de nitrate de baryte jusqu'à cessation de précipité. Le précipité ainsi produit est blanc jaunâtre et composé de chromate et de sulfate de baryte; en le traitant par l'acide nitrique, on redissout le chromate de baryte, mais non le sulfate de baryte, qui, vu son insolubilité dans les acides et dans l'eau, peut être recueilli sur un filtre, lavé, séché et pesé. 117 de sulfate de baryte représentent 40 d'acide sulfurique et, par conséquent, 88 de sulfate de potasse.

D'un autre côté, si on désire déterminer la proportion du chromate de potasse, on y arrive en ajoutant un excès d'acide sulfurique à la liqueur séparée par filtration du sulfate de baryte, afin de précipiter l'excès de baryte qui se trouve dans la solution, et, après avoir filtré la liqueur, on peut ensuite précipiter par l'ammoniaque l'oxyde de chrome; on le recueille sur un filtre, on le lave, on le sèche, on le calcine avec soin dans un creuset de platine bien clos et on pèse. 40 d'oxyde de chrome représentent 52 d'acide chromique et, par conséquent, 100 de chromate de potasse.

L'opérateur peut encore immédiatement procéder à l'évaluation de la quantité de chromate de potasse dans l'échantillon suspect. On en dissout un poids donné dans une petite quantité d'eau; on ajoute une assez grande proportion d'acide chlorhydrique additionné d'alcool et on chauffe jusqu'à complète évaporation de l'alcool. Ensuite on précipite l'oxyde de chrome par l'ammoniaque, on filtre, on lave, on sèche soigneusement et on pèse.

CIRE.

Syn. anglais, Wax.
— allemand, Wachs.

La cire est un produit sécrété ou plutôt fabriqué par les

abeilles. On l'obtient en exprimant le miel des gâteaux, en traitant le résidu par l'eau bouillante pour en retirer le reste du miel, et on coule la cire dans des vases de terre ou de bois. Sous cette forme elle constitue la cire jaune du commerce. La cire non blanchie est brun jaunâtre; elle est insipide et possède une odeur de miel. La cire blanche est obtenue en divisant la cire en grenailles ou en rubans et en l'exposant sur un pré au soleil et à la fraîcheur des nuits, jusqu'à ce qu'elle soit parfaitement blanche.

La cire blanche et la cire jaune sont souvent falsifiées avec de l'eau, de la *eraie*, du *sulfate de chaux*, de *baryte*, de *soude*, de *carbonate de baryte*, etc., ou avec de la *farine*, de l'*amidon*, de la *résine*, de l'*oxyde de plomb*, de *zinc*, de l'*acide stéarique*, du *suif*, de la *cire végétale*, etc.

On reconnaît l'addition frauduleuse de l'eau en chauffant la cire au bain-marie; la perte de poids indique la quantité d'eau qui lui a été ajoutée.

Les substances minérales, ainsi que les substances plus lourdes que la cire, sont séparées de cette dernière en faisant bouillir la cire suspecte dans l'eau. Par le refroidissement, la cire flotte sur l'eau à l'état solide.

Si la cire a été falsifiée avec de la farine ou de la fécule, l'eau dans laquelle la cire a bouilli sera plus ou moins fluide, et après le refroidissement elle sera colorée en bleu par une solution d'iode. Toutes ces impuretés peuvent être dosées directement en fondant la cire dans une capsule; par le repos, les impuretés se déposent au fond de la capsule. Si la cire contient de l'amidon ou de la farine, la cire, traitée par l'acide sulfurique concentré, noircira par suite de la carbonisation de la farine, ou de l'amidon par l'acide.

La cire est quelquefois falsifiée par la résine; on reconnaît cette fraude à l'aspect de la cassure, qui est lisse au lieu d'être grenue, et si on la chauffe, elle dégage une odeur de résine qui devient perceptible. Cette odeur est quelquefois facilement reconnaissable à froid; une mèche de coton plongée dans de la cire fondue brûle avec une flamme blanche et claire; mais si elle contient de la résine, la flamme est fuligineuse.

La cire blanche est très souvent mélangée d'acide stéarique; pour reconnaître cette falsification, on traite la cire par l'alcool bouillant, qui dissout l'acide stéarique et le laisse cristalliser par le refroidissement.

La falsification de la cire par le suif est plus difficile à découvrir. On reconnaît la présence de cette dernière substance en trempant une mèche de coton dans la cire fondue, on l'allume et au bout de quelques secondes on l'éteint; ou

perçoit alors l'odeur de suif. Selon *Bondel* et *Boissenot*, on peut reconnaître cette fraude en soumettant la cire suspecte à la distillation sèche; la cire pure ne donne pas d'acide sébacique, tandis que si elle contient 2 p. 100 de suif, on obtient cet acide, reconnaissable à ce que l'eau dans laquelle les produits de la distillation ont digéré et qui doit être parfaitement pure acquiert la propriété de précipiter par une solution d'acétate neutre de plomb ainsi que par les sels d'argent et de mercure.

La cire blanche falsifiée avec du suif, au lieu d'être demi-transparente et dure, est plus opaque et d'une consistance plus molle.

M. *Robineau* a indiqué un moyen de reconnaître la présence de la cire végétale dans la cire d'abeilles. Ce procédé repose sur ce que la cire d'abeilles pure ne cède à l'éther que la moitié de son poids de matières solubles, tandis que la cire végétale lui en cède plus de 95 p. 100. On s'assure préalablement de l'absence du suif, de la stéarine et de l'acide stéarique, puis on agite 5 grammes de cire très divisée avec 50 grammes d'éther et on filtre la liqueur sur un filtre taré. Après dessiccation, le poids du résidu doit être la moitié de celui de la cire essayée; si le résidu est moindre, l'échantillon contient de la cire végétale.

COCHENILLE

Syn. anglais, Cochineal insect.

— allemands, Kochenillenschildlaus, kochenille.

La cochenille est un petit insecte qu'on rencontre dans le commerce sous forme de petites baies, d'une couleur brune ou pourpre foncé, ridée et marquée de petits sillons transversaux. Quelquefois la cochenille est blanche à la surface; dans ce cas, elle est connue sous le nom de cochenille argentée; les autres constituent la cochenille noire du commerce.

Le Dr *Bancroft* dit que la meilleure cochenille est celle qui est grosse, sèche et argentée à la surface; mais quelquefois on lui donne artificiellement cette apparence en humectant la cochenille ordinaire avec de l'eau gommée et en l'agitant dans un sac ou une boîte avec du sulfate de baryte en poudre, ce qui lui communique immédiatement l'apparence de la cochenille argentée. Cette fraude augmente jusqu'à 10 ou 12 p. 100 le poids de cet article coûteux, en sorte que le sulfate de baryte qui est de peu de valeur se trouve être vendu au prix élevé de la cochenille.

Le carbonate de plomb et le talc sont employés de la même manière pour falsifier la cochenille.

Toutes ces falsifications peuvent être mises en évidence en faisant macérer la cochenille dans l'eau; les substances qu'on a ajoutées frauduleusement sont séparées par décantation.

Pendant, afin de déterminer le pouvoir tinctorial de la cochenille, on prend 2 grammes de l'échantillon de cochenille à examiner et 2 grammes d'un autre échantillon de cochenille connu pour être véritable et on les fait bouillir séparément dans un litre d'eau pendant le même temps. Chaque décoction est jetée sur un filtre séparé; les liqueurs sont versées dans deux vases d'une contenance de 1 litre, puis on ajoute à chacune des liqueurs de l'eau pour compléter le litre. On verse alors une égale quantité de chacune de ces liqueurs dans les tubes du colorimètre (voyez *Indigo*); la différence des couleurs peut être déterminée d'après la proportion d'eau qu'on doit ajouter à la solution la plus foncée pour la ramener à la même teinte.

Un autre procédé consiste à verser dans deux tubes gradués une quantité égale de chacune des deux décoctions, puis à ajouter de l'eau chlorée jusqu'à ce que la liqueur devienne jaune. La différence de la quantité d'eau chlorée employée pour décolorer chaque liqueur indique la différence de qualité de la cochenille.

COLLE FORTE

Syn. anglais, Gliou.

— allemand, Haus enblase.

La colle forte est fabriquée avec des débris de peaux, rejetés par les tanneurs comme impropres à la préparation du cuir, ou avec les débris d'une trop petite dimension pour qu'on puisse les utiliser d'une autre manière.

On prépare la colle forte en faisant bouillir ces débris de peaux avec de l'eau dans de grandes chaudières munies à la partie inférieure d'un grillage et dans lesquelles les *colles-matières* (débris de peau ou de cuirs, rognures de tannerie, etc.) enfermées dans un large filet, sont immergées, élevées et abaissées alternativement.

La théorie de la transformation des *colles-matières* en colle forte n'est pas encore bien expliquée, car la colle forte ou la gélatine n'existe pas toute formée dans le tissu animal.

À l'état de pureté la colle forte est incolore, transparente, dure et extrêmement cohésive; cette cohésion ou *force*

adhésive cependant est moins considérable dans celle qui a été fabriquée avec des os ou des cartilages; la plus forte est retirée des peaux de bœufs et de vaches.

La colle du commerce possède habituellement une couleur jaune ou brune provenant de l'albumine coagulée et d'autres matières extractives qu'elle contient. Les colles les plus pures sont celles de Rouen (grenétine) et celles de Flandre. La colle de Paris est la moins bonne.

Quand on mélange une solution concentrée d'alun avec de la colle fondue, cette dernière blanchit et s'épaissit; la force adhésive de la colle ainsi traitée semble augmenter et sa couleur améliorer; en sorte que cette colle fabriquée avec des peaux de qualité inférieure présente l'aspect de celle que l'on obtient en employant des matières de premier choix. Cependant on ajoute presque toujours une certaine proportion d'alun à la colle et surtout, naturellement, à la colle de qualité inférieure, afin de la clarifier avant de la verser dans les moules. L'alun possède en outre la propriété d'empêcher la colle de moisir. Cette addition est donc avantageuse, mais elle ne doit pas être trop considérable.

Pour doser l'alun dans la colle, on incinère cette dernière et on opère comme il est dit à l'article *Pain*.

Il existe une sorte de colle spécialement employée dans la fabrication du *papier glacé*. C'est une substance incolore, fabriquée avec des peaux qu'on laisse macérer d'abord dans l'eau jusqu'à putréfaction, puis dans une solution aqueuse d'acide sulfureux et que l'on convertit ensuite en colle, comme il a été dit ci-dessus.

Il n'y a pas de méthode bien exacte pour déterminer la valeur d'une colle. *Schatenmann* conseille de mettre la colle en contact avec 15 fois son poids d'eau pendant vingt-quatre heures et de peser la gelée qui en résulte. La colle sera d'autant meilleure qu'elle aura absorbé plus d'eau et que la gelée ainsi produite aura plus de consistance.

COLLE DE POISSON

Syn. anglais, Icinglass.
— allemand, Hausenblase.

La colle de poisson est une espèce de colle fabriquée presque exclusivement en Russie et qui provient principalement de la vessie natatoire de différentes espèces de poisson, surtout de l'esturgeon (*Acipenser Huso*). C'est la plus belle et la meilleure des colles d'origine animale. La meilleure qualité est sous forme de lyre; la qualité qui vient

ensuite présente l'aspect de feuilles; quant à la qualité inférieure, elle affecte diverses formes provenant d'une dessiccation défectueuse.

L'ichtyocolle ou colle de poisson est employée dans certaines préparations culinaires; pour clarifier la bière ou d'autres liquides, pour la fabrication du taffetas d'Angleterre; elle doit être blanche, inodore, facilement et complètement soluble dans l'eau chaude et, par le refroidissement, elle doit se prendre en une gelée solide et demi-transparente.

Quand on interpose entre l'œil et la lumière une lame mince de véritable colle de poisson et qu'on regarde à travers, on observe une sorte d'apparence brillante ou chattoient.

La colle de poisson est souvent imitée avec des membranes intestinales de veau et de mouton; on reconnaît cette falsification en ce qu'elle ne laisse pas voir le chattoient dont il est parlé plus haut et aussi parce que, quoique inodore, elle possède une saveur salée et est en général en feuilles plus minces que la véritable colle. Si on la déchire, on observe que les déchirures se font dans tous les sens, tandis que la véritable colle de poisson ne peut être déchirée que dans la direction de ses fibres.

Si on fait macérer dans l'eau de la colle artificielle, celle-ci se gonfle, mais au lieu de conserver sa forme, ce qui arrive avec la véritable colle de poisson, elle se divise en petits grumeaux formant une sorte de précipité cailléboté. Si on la traite par l'eau bouillante, environ le tiers de son poids reste indissous et la liqueur ne forme pas une belle gelée.

COPAL

Syn. anglais, Copal.

— allemand, Copal ou copalharz.

Le copal est une résine qui exsude spontanément de plusieurs grands arbres qui croissent en Amérique, aux Indes, sur la côte de Guinée et sur la côte occidentale d'Afrique.

Le meilleur copal est généralement en morceaux de moyenne grosseur, incolores ou légèrement jaunâtres, un peu ternes à la surface, mais d'une teinte claire à l'intérieur; quelquefois aussi il est jaune ou brun et se trouve mélangé d'insectes ou autres impuretés.

La densité du copal varie de 1,045 à 1,159. Il est plus ou moins dur, sans saveur et à cassure conchoïdale.

On vend quelquefois sous le nom de copal de la résine-animé ou du copal mélangé de résine-animé ou de dam-

mar. Ces deux dernières substances peuvent du reste être confondues avec lui. Cependant en l'examinant avec soin on peut en distinguer ces deux résines.

La résine-animé et le dammar se ramollissent dans la bouche, tandis que le véritable copal reste dur.

Le meilleur moyen de découvrir le dammar et la résine-animé dans le copal consiste à traiter un poids donné de la résine à essayer par de l'alcool très rectifié qui dissout le dammar et la résine-animé, mais laisse le copal sous forme d'une masse visqueuse et quelque peu élastique.

Le copal a quelquefois été mélangé de morceaux de gomme insoluble. Quand les morceaux sont suffisamment gros, il est difficile de ne pas voir la fraude immédiatement, l'aspect extérieur de la gomme étant très différent.

Mais, quand le tout a été réduit en petits fragments, le mélange ne peut plus être facilement reconnu par ses caractères physiques. Cependant on peut séparer ces deux substances au moyen de l'éther qui dissout complètement la résine copal et laisse la gomme à l'état insoluble.

EAU

Syn. angl's, Water.
— allen.and, Wasser.

L'eau chimiquement pure est absolument nécessaire dans certains cas pour l'industrie et pour l'analyse ; on peut l'obtenir à cet état par la distillation (voir *Compendium*). Cette opération a pour but de la séparer des substances ou des matières étrangères qu'elle peut contenir en solution ; certaines de ces substances sont volatiles, telles que l'acide carbonique, l'oxygène, l'azote, l'ammoniaque, le nitrate et le carbonate d'ammoniaque ; d'autres sont fixes, telles que les sels de potasse, de soude, de chaux, de magnésie, d'alumine.

Pour obtenir de l'eau pure, on doit arrêter la distillation, lorsque les sels qui s'y trouvent en solution commencent à se déposer : car si on prolongeait la distillation, une partie de ces sels pourrait subir une décomposition et souiller le produit de la distillation.

L'eau distillée pure ne doit produire aucun précipité ni se troubler lorsqu'on la traite par les réactifs suivants.

Eau de chaux.	{	S'il se produit un précipité ou un trouble soluble dans l'acide chlorhydrique, il est dû à la présence de l'acide carbonique.
---------------	---	---

Chlorure de baryum. {
Nitrate de baryte. { S'il se produit un précipité ou un trouble, c'est un indice de la présence des sulfates.

Nitrate d'argent Indique la présence des chlorures.

Oxalate d'ammoniaque. { Indique la présence des sels de chaux.

Hydrogène sulfuré Indique la présence de divers métaux.

Sulfhydrate d'ammoniaque. { Indique la présence de divers métaux.

Bichlorure de mercure. {
Chlorure d'or. { Indique la présence des matières organiques.
Sulfate de zinc. {

L'eau distillée pure, évaporée sur une lame de platine, ne doit pas laisser de résidu. L'eau distillée provenant de rivières qui passent dans des villes populeuses, telle que l'eau de la Tamise, de la Seine, du Rhône, etc., contient toujours, ou du moins généralement, une certaine quantité d'acide carbonique, d'ammoniaque et de matières organiques qui passent à la distillation.

La présence de ces impuretés cependant n'est pas nuisible dans les analyses ordinaires, mais pourtant il est utile d'arrêter l'opération lorsque les 4,5 de l'eau ont passé à la distillation et surtout de rejeter les premières portions distillées.

L'eau distillée n'est pas potable; comme elle a été privée d'air par ébullition, elle est insipide, lourde, indigeste; l'eau de pluie contient toutes les substances qui existent dans l'air, à savoir : l'oxygène, l'azote, l'acide carbonique, le carbonate d'ammoniaque, nitrate d'ammoniaque et quelquefois (surtout après les orages) des traces d'acide nitrique; elle tient, en outre, en suspension des poussières et d'autres corpuscules fixes qui flottent dans l'atmosphère et qu'on trouve toujours en grande quantité dans la pluie qui commence à tomber.

Quant on reçoit l'eau de pluie dans des vases propres, en ayant soin de rejeter les premières portions, cette eau peut remplacer l'eau distillée dans la plupart des opérations chimiques.

L'eau de puits ou l'eau de source n'est jamais pure, par suite de son infiltration à travers des couches de terrains de composition diverse; elle contient des chlorures, des sulfates et des carbonates de chaux, de magnésie et quelquefois de potasse et de soude.

Pour être employée comme boisson, et pour les usages culinaires, elle doit être parfaitement douce, limpide et claire; elle doit mousser rapidement lorsqu'on l'agite avec

du savou. Evaporée à siccité, elle ne doit laisser qu'un faible résidu; elle doit rester longtemps transparente lorsqu'on la fait bouillir; elle ne doit devenir trouble que lorsqu'elle est réduite par l'évaporation à un très petit volume. L'eau qui remplit ces conditions est appelée eau *douce*.

L'eau *dure* au contraire, tenant en solution une grande proportion de certains sels n'est pas propre à la cuisson ni au lavage car le savon se trouve converti à la surface en margarates, stéarates et oléates de chaux insolubles, et la petite quantité qui se trouve enlevée par friction forme un précipité cailleboté et insoluble.

L'eau de source appartient à cette dernière catégorie. Certaines eaux de source contiennent une grande quantité de sulfate de chaux et par conséquent donnent un précipité abondant d'oxalate de chaux lorsqu'on le traite par l'oxalate d'ammoniaque et par le chlorure de baryum, qui précipite l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte. L'eau qui contient le sulfate de chaux peut être rendue propre aux usages domestiques par l'addition de carbonate de soude, en quantité suffisante pour décomposer le sulfate de chaux; le résultat de cette décomposition est du sulfate de soude qui reste en solution et du carbonate de chaux qui est précipité. Plusieurs eaux de source doivent leur dureté à la présence d'une certaine quantité de carbonate de chaux tenue en solution par un excès d'acide carbonique; on rend ces eaux propres aux usages domestiques en les soumettant à l'ébullition, qui chasse l'excès d'acide carbonique et précipite le carbonate de chaux. On arrive au même résultat en versant, dans cette eau une quantité suffisante d'eau de chaux pour saturer l'excès d'acide carbonique libre; il se précipite ainsi un carbonate neutre de chaux tandis que celui qui existait dans la solution se trouvant réduit à l'état de carbonate neutre est également précipité.

L'eau de rivière, quand elle n'est pas souillée par la décharge des contenus d'égouts, est plus pure que l'eau de source; elle contient les mêmes sels que l'eau de source, mais en moindre proportion et la quantité d'acide carbonique est aussi moindre dans l'eau de rivière que dans l'eau de source. L'eau de puits est généralement plus dure que l'eau de source et par conséquent n'est pas aussi propre à la cuisson et au lavage, à moins qu'elle n'ait subi le traitement indiqué plus haut. Si l'eau contient du carbonate; du sulfate, ou un autre sel de fer en solution, on emploie habituellement pour le découvrir la teinture de noix de galle ou une solution de ferrocyanure de potassium. Le premier de ces réactifs produira dans le liquide une coloration noire

(encre). Le second donnera une coloration blanc bleuâtre, tournant graduellement au bleu.

Si l'eau contient du plomb, l'hydrogène sulfuré donnera un précipité noir, ou seulement une teinte brunâtre si elle n'en contient qu'une trace. On peut reconnaître la présence, de la plupart des métaux dans l'eau par ce réactif; si l'eau est pure, elle ne prendra qu'un aspect légèrement laiteux.

L'eau de mer est amère, salée, elle a une saveur nauséuse et ne peut, par conséquent, servir de boisson. Son analyse, faite par un certain nombre de chimistes, a donné les résultats suivants :

Su' stances contenues dans un litre d'eau de mer.

	OCÉAN ATLANTIQUE				MÉDITERRANÉE	
	BERGMAN.	MARCEL.	LAGRANGE ET VOGEL.	MURRAY.	LAGRANGE ET VOGEL.	LAURENT.
Acide carbonique.			litres 0,230	»	litres 0,119	litres 0,200
Chlorure de sodium.	gr. 2,089	gr. 1,729	gr. 1,731	gr. 1,417	gr. 1,731	gr. 1,769
— de magnésium.	0,570	0,334	0,380	0,316	0,468	0,399
Sulfate de magnésie.	»	»	0,420	»	0,454	0,456
— de chaux	0,067	»	0,009	»	0,009	0,009
Carbonate de calcium et de magnésium.	»	»	0,013	»	0,009	0,013
Chlorure de calcium.	»	0,0795	»	0,050	»	»
Sulfate de soude.	»	0,302	»	0,022	»	»
Potasse.	»	»	»	»	»	0,0006
Iode, probablement à l'état d'iodure de potassium.	»	»	»	»	»	traces
Brome probablement à l'état de bromure de magné- sium.	»	»	»	»	»	Id.
Totaux.	2,726	2,4615	2,553	1,805	2,671	2,8466

La composition de l'eau de mer cependant n'est pas uniforme; la proportion de ses parties constituantes varie selon les localités. Nous donnons ici les résultats de l'analyse de l'eau de la Manche par Schmitzer, et de la Méditerranée par Laurent.

	MANCHE.	MÉDITERRANÉE.
Eau	964,74372	959,26
Chlorure de sodium	27,05948	27,22
— potassium	0,76552	0,01
— magnésium	3,66658	6,14
Brome de magnésium	0,02929	—
Sulfate de magnésie	2,29578	7,02
— chaux	1,40662	0,15
Carbonate de chaux	0,03301	„
— magnésie	„	0,20
	1000,00000	1000,00

Analyse quantitative de l'eau. — Dosage de l'acide carbonique.

— Pour cette analyse on doit recueillir l'eau à la source ou à la fontaine, en immergeant dans l'eau une grande pipette de capacité exactement connue; quatre ou cinq flacons bouchés d'une contenance de 500 grammes environ, doivent renfermer 50 grammes d'une solution concentrée de chlorure de calcium et 45 grammes d'ammoniaque exempte d'acide carbonique. On les remplit en y versant l'eau avec précaution pour éviter toute perte d'acide carbonique; tout l'acide carbonique contenu dans l'eau sera aussi précipité sous forme de carbonate de chaux. Les précipités qui se trouvent dans les différentes bouteilles, et qui sont à peu près en quantité égale, sont recueillis sur un filtre, séchés à 100° et pesés. On les mêle ensemble et on les analyse par la méthode de Frésenius et Will; le résultat montre la quantité totale de l'acide carbonique dans les volumes réunis des divers flacons.

Dosage de la totalité des matières solides. — On fait évaporer avec précaution dans une capsule de platine à siccité, au bain-marie, une quantité d'eau variant de 60 à 600 grammes; le résidu est desséché à diverses températures, et on le pèse lorsqu'il ne perd plus rien de son poids. Si l'eau contient une proportion considérable de chlorure terreux, on ne peut obtenir ainsi un résultat très exact concernant la proportion des substances solides, car les chlorures terreux retiennent une petite proportion d'eau à 100°, tandis qu'à une température plus élevée, l'acide chlorhydrique peut être mis en liberté. Par conséquent la meilleure méthode consiste à faire évaporer de l'eau, à l'additionner d'une quantité connue de carbonate de soude pur et anhydre suffisante pour décomposer les chlorures et les sulfates terreux. Cette méthode, qui consiste à évaporer en présence du carbonate de soude

présente en plus l'avantage d'empêcher la formation du sulfate de chaux; ce dernier sel présente l'inconvénient d'adhérer fortement aux vases d'évaporation, de n'être pas facilement soluble dans l'acide chlorhydrique dilué, et d'être très peu soluble dans l'eau.

Dosage de l'acide sulfurique. — On acidule par l'acide chlorhydrique 600 grammes d'eau (plus ou moins selon que l'essai préliminaire a indiqué une proportion plus ou moins grande d'acide sulfurique) et on précipite à la température d'ébullition par le chlorure de baryum; on laisse reposer le précipité, puis on le recueille sur un filtre, on le lave, on le sèche et on le pèse après l'avoir calciné. 100 de sulfate de baryte = 54,54 d'acide sulfurique.

Dosage du chlore. — On acidifie par l'acide nitrique de 150 à 250 grammes d'eau, selon la proportion de chlore dont on soupçonne la présence, et l'on précipite le chlore avec du nitrate d'argent, 100 de chlorure d'argent = 24,74 de chlore. Si l'eau contenait des matières organiques, on s'en débarrasserait avant le dosage du chlore, autrement elles seraient partiellement précipitées et augmenteraient ainsi le poids de sel d'argent. Pour y arriver on traite du carbonate de soude bien exempt de chlorure de sodium; on sépare par filtration le carbonate terreux précipité, on évapore le liquide à siccité, on fond le résidu, on le redissout dans l'eau avec addition d'acide nitrique puis on précipite par le nitrate d'argent.

Dosage de la quantité totale de chaux et de magnésie, de l'acide silicique et de l'oxyde de fer. — On acidifie par l'acide nitrique de 60 à 600 grammes d'eau et on évapore à siccité, à une température inférieure à 100°. On met digérer avec de l'acide chlorhydrique dilué le résidu parfaitement sec; l'acide silicique ne se dissout pas, l'évaporation l'ayant amené à l'état insoluble.

On le sépare par filtration, on le lave, on le sèche, on le calcine et on le pèse. La liqueur filtrée qui retient le fer, le calcium et le magnésium à l'état de chlorures est sursaturée par l'ammoniaque, qui précipite l'oxyde de fer; ce dernier est recueilli puis pesé. Le calcium est précipité à l'état d'oxalate de la liqueur séparée par filtration de l'oxyde de fer, au moyen de l'oxalate d'ammoniaque et dose à l'état de carbonate ou de sulfate. A l'aide du phosphite de soude on précipite le magnésium de la liqueur séparée par filtration de l'oxalate de chaux. On le concentre en évaporant, s'il est nécessaire, et on le dose à l'état de pyrophosphate.

Dosage de l'oxyde de fer, de la chaux et de la magnésie en solution dans l'eau à la faveur de l'acide carbonique libre. — On fait bouillir 500 grammes d'eau quelque temps dans un

façon, l'acide carbonique libre et les substances qui se trouvaient en dissolution sont précipités. On doit prendre soin de ne pas laisser diminuer beaucoup le volume d'eau par l'ébullition, autrement, une certaine quantité de sulfate de chaux serait précipitée ainsi que les carbonates terreux; on doit ajouter de temps en temps de l'eau distillée bouillante. On recueille le précipité sur un filtre, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique; l'oxyde de fer, la chaux et la magnésie se séparent, et on les dose comme il est décrit ci-dessus.

Dosage de la chaux et de la magnésie dans la liqueur séparée par filtration du précipité produit par l'ébullition. — On les dose comme il est dit ci-dessus; on précipite d'abord la chaux par l'oxalate d'ammoniaque et ensuite la magnésie par le phosphate de soude; il peut être nécessaire de concentrer l'eau par évaporation. La somme totale de l'oxyde de fer, de la chaux et de la magnésie obtenus du précipité par ébullition et de la liqueur filtrée doit correspondre avec la quantité totale de ces substances trouvées dans l'essai précédent.

Dosage des alcalis. — On fait évaporer environ 600 grammes l'eau jusqu'à réduction à la moitié du volume, puis on ajoute un excès d'eau de baryte, on filtre, on ajoute du carbonate d'ammoniaque, on filtre de nouveau, on fait évaporer à siccité et on calcine. Le résidu contient les alcalis que l'on convertit en chlorures par addition d'un léger excès d'acide chlorhydrique; puis on les pèse après les avoir légèrement alcalinisés. On dissout les chlorures dans une petite quantité d'eau et on les traite avec un excès d'une solution aqueuse de chlorure de platine; la solution, qui doit avoir une couleur rouge est évaporée au bain-marie et la masse sèche est traitée par un mélange d'éther et d'alcool. Le résidu cristallisé, qui est un chlorure double de platine et de potassium est recueilli sur un filtre préalablement desséché au bain-marie et pesé avec soin. On le lave avec de l'alcool et de l'éther jusqu'à ce que tout l'excès de chlorure de platine ait disparu.

On le dessèche ensuite à 100° et on le pèse. Il contient 16 p. 100 de potassium = 50,56 de chlorure. La proportion du sodium est calculée d'après la différence trouvée entre la quantité de chlorure de potassium et le poids primitif des chlorures de potassium et de sodium mélangés que l'on a analysés.

Détermination du degré de dureté d'une eau naturelle. — Par le terme *dureté* appliqué à l'eau, on entend la propriété qu'elle possède de décomposer le savon et de former un composé insoluble.

Toutes les eaux naturelles possèdent cette propriété à

un degré plus ou moins élevé; mais au point de vue pratique, les parties constituantes de l'eau qui communiquent à l'eau cette propriété sont les sels terreux, c'est-à-dire les carbonates de chaux et de magnésie, les chlorures de calcium et de magnésium, sulfate et nitrate de chaux et le sulfate de magnésie. Les sels alcalins n'ont presque pas d'influence sur le degré de dureté. Les eaux qui sont généralement très dures prennent leur origine dans des terrains calcaires où l'eau, chargée d'acide carbonique, filtre à travers le sol et enlève facilement quelques-uns de ces sels qui, autrement, seraient presque insolubles. Il importe donc de déterminer jusqu'à quel point on peut faire disparaître la dureté ou tout ou moins l'amoindrir, et quelle est la manière la plus économique et la plus certaine. La dureté de l'eau peut être temporaire ou permanente.

Si l'eau ne contient comme sels terreux que les carbonates de chaux ou de magnésie, ou les deux ensemble, on peut les éliminer par une simple ébullition; mais si l'eau contient du calcium et du magnésium seulement sous forme de nitrates, de sulfates et de chlorures, on ne peut pas en atténuer la dureté par une simple ébullition et il est très difficile de la faire disparaître. Si l'eau contient des sels terreux sous forme de carbonates, de sulfates, de nitrates et de chlorures, sa dureté diminuera par l'ébullition, précisément en proportion de la quantité de carbonates terreux qu'elle contient.

Pour apprécier le degré de pureté d'une eau, le chimiste anglais Clarke proposa, en 1847, l'emploi d'une dissolution de savon. Cette méthode a été perfectionnée par MM. Boutron et Boudet qui lui ont donné le nom d'hydrotimétrie.

Elle repose sur ce principe : le savon fait mousser l'eau pure par l'agitation, mais il ne se produit de mousse dans une eau calcaire ou magnésienne que lorsque les bases ont été préalablement précipitées par une quantité équivalente de savon et que ce réactif se trouve en excès dans la liqueur.

Par conséquent si l'on verse dans une eau quelconque une dissolution de savon en agitant vivement la liqueur, on sera certain, aussitôt que la mousse apparaîtra, non seulement d'avoir précipité les bases, mais encore d'avoir ajouté un excès de réactif. Cet excès sera relativement peu considérable, car 1 décigramme de savon marbré produit la mousse par l'agitation dans un litre d'eau distillée. Il faut donc toujours dans l'essai d'une eau tenir compte de la quantité de savon nécessaire pour faire mousser la même quantité d'eau pure.

Pour préparer la liqueur hydrotimétrique on prend :

Savon de Marseille. 100

Alcool à 90°. 1 600

On fait dissoudre à une douce chaleur, puis on ajoute après avoir filtré :

Eau distillée. 1 000

On peut remplacer avec avantage le savon blanc par le savon amygdalin bien sec. Ce dernier, en effet, ne se recouvre pas d'une efflorescence de carbonate de soude, due à l'action de l'acide carbonique de l'air sur la soude libre existant dans le savon blanc ordinaire. Pour titrer la liqueur ainsi obtenue, on se sert de la solution suivante :

Chlorure de calcium pur fondu. 0^{gr},25

Eau distillée. 1 000^{cc}

Après dissolution on prend 40 centimètres cubes de cette liqueur, dans laquelle on verse, au moyen d'une burette spéciale (fig. 25) la dissolution de savon jusqu'à ce que, par

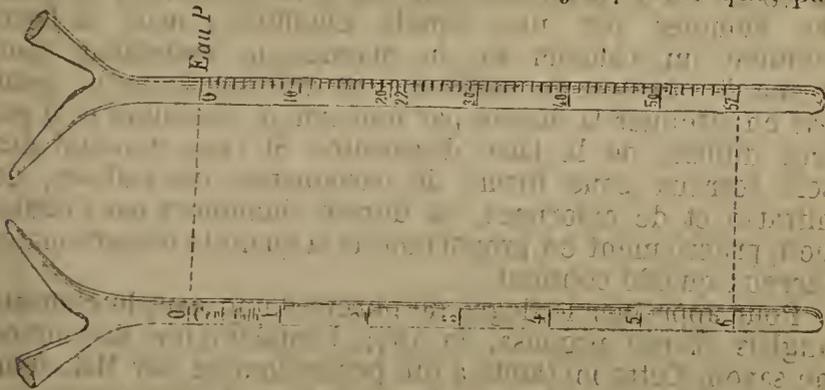


Fig. 25.

l'agitation, il se forme une mousse persistante, principalement sur les bords et pendant, cinq minutes au moins. Quand la liqueur de savon est bien titrée, il faut employer 22 divisions pour atteindre ce résultat. Dans le cas contraire on doit modifier la teinture de savon et on arrive par tâtonnement au résultat voulu.

On peut remplacer le chlorure de calcium qui est très déliquescent, par le chlorure de baryum dont on prend une quantité équivalente, c'est-à-dire 0,4685. Il vaut mieux dans ce cas doubler la dose et dissoudre 0,937 de chlorure de baryum dans 2 litres d'eau distillée.

Si on examine la graduation de la burette, on s'aperçoit qu'en réalité, au lieu de 22 divisions, il y en a 25, et qu'on commence à lire qu'à partir de la deuxième graduation



Fig. 26.

supérieure. Cette division que l'on néglige représente la quantité de teinture de savon nécessaire pour former une mousse persistante avec 40 centimètres cubes d'eau pure. Pour faire l'essai d'une eau, on en verse 40 centimètres cubes dans un flacon bouché à l'emcri et portant des traits de jauge à 10, 20, 30 et 40 centimètres cubes. S'il se forme des grumeaux par l'addition de la teinture de savon (ce qui indique la présence d'une grande quantité de sels de chaux et de magnésie et par suite un degré hydrotimétrique supérieur à 30°), on doit étendre l'eau à essayer de 1, 2 ou 3 fois son volume d'eau distillé. Mais il ne faut pas oublier dans ce cas de multiplier le résultat obtenu par 1, 2 ou 3, suivant l'addition d'eau distillée qui a été faite.

Le volume total doit toujours être 40 centimètres cubes. On verse la liqueur de savon et on agite fréquemment jusqu'à ce que l'on obtienne une mousse persistante. On lit alors le nombre de divisions employées et le résultat trouvé indique.

1° Le nombre de décigrammes de savon que l'eau neutralise par litre;

2° La mesure de sa pureté ou la place qu'elle occupe dans l'échelle hydrotimétrique.

On divise en effet les eaux en trois classes :

1° *Celles qui ne dépassent pas 30°.* — Elles sont excellentes pour la boisson, le blanchissage, la cuisson des légumes, etc.;

2° *Celles qui marquent de 30 à 60°.* — Sans être précisément nuisibles à la santé, elles sont impropres aux usages domestiques; elles cuisent mal les légumes et peuvent à peine servir dans les appareils à vapeur;

3° *Celles qui marquent 60 à 150° et plus* sont impropres à tout usage domestique ou industriel.

En France le degré hydrotimétrique correspond à 1 partie de *carbonate de chaux* dans 100 000 parties d'eau, ou à 1 d'oxyde de calcium pour 178571 d'eau.

Le degré de dureté allemand indique le nombre de centigrammes de chaux par litre d'eau.

Le degré de dureté anglais indique le nombre de centigrammes de grains de *carbonate de chaux* contenus dans un gallon ou 70 000 grains de l'eau essayée. Par conséquent 1 degré représente 0^{gr},0145 de carbonate de chaux par litre d'eau.

1 degré français équivaut à $\left\{ \begin{array}{l} 0^{\circ},56 \text{ Allemagne.} \\ 0^{\circ},70 \text{ Angleterre.} \end{array} \right.$

Dans le perfectionnement qu'ils ont apporté à l'hydrotimétrie, MM. Boutron et Boudet ont indiqué une marche à

suivre qui fournit des résultats équivalant à une véritable analyse quantitative.

Voici leur procédé :

On opère toujours sur 40 centimètres cubes.

1° On prend le degré hydrotimétrique de l'eau à l'état naturel.

2° On ajoute à 50 centimètres cubes d'eau à essayer 2 centimètres cubes d'une solution d'oxalate d'ammoniaque à 1/60, et on filtre après avoir agité fortement et laissé reposer une demi-heure. On prend le degré de cette eau qui ne contient plus de sels de chaux.

3° On porte à l'ébullition pendant une demi-heure un volume d'eau déterminé; puis on ramène au volume primitif avec de l'eau distillée. On a ainsi éliminé l'acide carbonique, et le carbonate de chaux est précipité, ainsi que le carbonale de magnésie. On agite pour redissoudre ce dernier et on opère avec la teinture de savon sur 40 centimètres cubes de ce liquide filtré.

4° On prend 50 centimètres cubes de l'eau bouillie et filtrée dans l'opération précédente; on ajoute 2 centimètres cubes d'oxalate d'ammoniaque afin d'éliminer la chaux qui n'aurait pas été précipitée à l'état de carbonate. On agite, on filtre après un repos d'un quart d'heure, et on prend le degré hydrotimétrique de nouveau.

La première expérience représente la somme des actions exercées sur le savon par le carbonate de chaux, l'acide carbonique, les divers sels de chaux et de magnésie.

La deuxième opération représente les sels de magnésie et l'acide carbonique restés dans l'eau, dont la chaux a été éliminée.

La troisième opération donne la quantité des sels de magnésie et de chaux autres que le carbonate. L'expérience a démontré que le nombre de degrés trouvés était toujours trop fort, en raison de la solubilité du carbonate de chaux. Aussi MM. Boutron et Boudet conseillent de retrancher 5° au titre obtenu.

La quatrième opération représente les sels de magnésie qui n'ont été précipités ni par l'ébullition ni par l'oxalate d'ammoniaque.

Tous ces résultats obtenus, on peut calculer approximativement la composition d'une eau à l'aide du tableau suivant qui indique l'équivalent (en poids ou en volume) d'un degré hydrotimétrique pour un certain nombre de corps. Les chiffres sont rapportés à 1 litre d'eau.

Un degré hydrotimétrique des corps suivants représente pour 1 litre d'eau :

Chaux.	0 ^{gr} ,0057
Chlorure de calcium.	0 0114
Carbonate de chaux.	0 0105
Sulfate de chaux.	0 0140
Magnésie.	0 0042
Chlorure de magnésium.	0 0090
Carbonate de magnésie.	0 0088
Sulfate de magnésie.	0 0125
Chlorure de sodium.	0 0102
Sulfate de soude.	0 0146
Acide sulfurique anhydre.	0 0082
Chlore.	0 0073
Savon à 50 p. 100 d'eau.	0 1061
Acide carbonique gazeux.	5 cent. cubes.

Détermination de la quantité de matières organiques contenues dans l'eau. — Cette opération, comme le fait observer M. Miller dans *Journ. Chem. Soc.*, 1865, p. 118, est le problème le plus difficile et en même temps le plus important de l'analyse d'une eau potable. Le procédé, souvent mis en pratique, qui consiste à évaporer à siccité, peser, puis calciner et peser une seconde fois, conduit toujours à des résultats inexacts et donne un résultat trop fort pour le chiffre des matières organiques, ce qui est dû à la perte d'acide chlorhydrique et d'acide carbonique, s'il y a beaucoup de sels de magnésie. Il est préférable d'ajouter une quantité connue de carbonate de soude fondu dans le vase où se fait l'évaporation. Cette opération s'effectue bien dans un épais creuset de platine capable de contenir au moins 100 grammes d'eau et pourvu d'un couvercle. Lorsqu'on a obtenu le poids du résidu sec, on déduit le poids du carbonate ajouté du poids obtenu.

La dessiccation du résidu doit être complétée au bain d'air dont la température est maintenue une heure vers 150°. Après qu'on a pesé avec soin, on brûle la matière organique à une faible température rouge. Lorsque le résidu est froid, on le pèse, le creuset garni de son couvercle.

Après la calcination la masse saline doit être mouillée avec une solution saturée d'acide carbonique dans l'eau distillée et de nouveau évaporée à siccité, puis le résidu est maintenu une heure au bain d'air chaud à la même température que celle qui a été employée pour la première dessiccation.

Par ce moyen nous avons le chiffre de matières solubles (à la fois fixes et organiques) aussi bien qu'une estimation approchée du chiffre de matières organiques.

Comme autre moyen d'essai, on peut faire usage d'une solution de permanganate de potasse faite dans des propor-

tions telles que 1 centimètre cube de cette solution correspond à $0^{\text{sr}},0861$ d'oxygène. Ce procédé ne donne que des résultats approximatifs.

Dosage de l'ammoniaque dans l'eau potable. — Ce dosage qui constitue un point important s'effectue promptement de la façon suivante (Miller, *Journ. Chem. Soc.*, vol. XVIII, p. 155) : on introduit dans une grande cornue une certaine quantité de l'eau et la cornue est mise en communication avec un condenseur de Liebig. Supposons qu'on opère sur 1 litre d'eau : on en introduit dans la cornue 250 grammes, puis 25 grammes d'eau de baryte, et on distille lentement ; on filtre ce qui est dans la cornue pour séparer du carbonate et du sulfate de baryte.

Le liquide distillé est divisé en deux parties égales : une d'elle est soumise au réactif de Nessler qui est préparé de la manière suivante :

On fait une solution concentrée de 50 grammes ou plus de sublimé corrosif, d'autre part on dissout $62^{\text{sr}},50$ d'iodure de potassium dans environ 300 grammes d'eau, puis on ajoute à cette solution la solution mercurielle jusqu'à ce que l'iodure de mercure cesse de se dissoudre ; on dissout ensuite 150 grammes de potasse caustique solide dans son propre poids d'eau et on l'ajoute graduellement à la solution mercurielle iodurée, en ayant soin d'agiter au moment du mélange ; on complète ensuite le volume d'un litre avec de l'eau distillée. Lorsque cette liqueur est récemment préparée, elle a une couleur brune de plus ou moins grande intensité due à la présence d'un peu d'ammoniaque, mais laissée au repos un jour ou deux, elle s'éclaircit et devient incolore. On peut alors décanter le liquide clair. On ajoute environ 5 centimètres cubes de cette solution à la moitié de la liqueur distillée. Si cette liqueur ne contient pas d'ammoniaque le mélange reste incolore, mais s'il y a de l'ammoniaque il se produit une teinte jaunâtre de plus ou moins grande intensité. Le liquide restera clair s'il n'y en a pas plus de $0^{\text{sr}},00025$ dans 125 grammes du produit distillé. On peut estimer approximativement de la façon suivante : on prépare une solution de sel ammoniac contenant par litre $0^{\text{sr}},517$ de ce sel, ce qui correspond à $0^{\text{sr}},10$ d'ammoniaque par litre. Supposons qu'on obtienne avec le produit distillé une teinte telle que l'opérateur, d'après l'expérience, estime à $0^{\text{sr}},0005$, on met dans un vase de forme semblable à celui employé pour le produit distillé 5 centimètres cubes de la solution de sel ammoniac ; on étend de 125 grammes d'eau distillée libre d'ammoniaque (impureté assez fréquente dans les premières portions d'eau recueillies à la distillation), enfin on ajoute 5 centimètres

cubes de la liqueur mercurielle réactif. Si la teinte coïncide en intensité avec celle fournie par le liquide distillé qui a reçu une *égale quantité* de liqueur mercurielle, la dose d'ammoniaque peut être considérée comme correspondante à celle contenue dans le liquide pris comme comparaison. Si le liquide distillé a une teinte plus foncée ou plus pâle, un second essai approximatif avec une plus grande ou une plus petite quantité de sel ammoniac sera effectué, et ainsi de suite jusqu'à la correspondance des teintes. Il ne reste qu'à faire une multiplication pour avoir la quantité d'ammoniaque contenue dans le liquide en expérience.

EXEMPLE : Supposons que la quantité d'ammoniaque estimée dans les 125 centimètres cubes mis en expérience soit de $0^{\text{sr}},00025$, l'opérateur prend $2^{\text{cc}},5$ de la solution de sel ammoniac et la dilue avec de l'eau distillée jusqu'à 125 centimètres cubes; il ajoute alors 5 centimètres cubes de la liqueur mercurielle et compare la teinte obtenue avec la teinte produite dans le liquide distillé par une semblable addition de liqueur mercurielle. Si les deux teintes correspondent, on multiplie par 2 le nombre de centimètres cubes de la solution de sel ammoniac demandée et le chiffre obtenu donnera la proportion d'ammoniaque par litre en dixièmes de milligramme.

Lorsque la quantité d'ammoniaque dépasse $0^{\text{sr}},0006$ par litre, il est nécessaire de le déterminer par neutralisation, c'est pour cela qu'on a réservé la seconde moitié du liquide ammoniacal distillé.

Préparation de la liqueur acide. — On mêle $25^{\text{sr}},882$ d'acide sulfurique avec une quantité suffisante d'eau distillée pour compléter le volume d'un litre; on obtient ainsi un liquide tel que 1 centimètre cube correspond à 1 milligramme d'ammoniaque. On opère la neutralisation comme il est indiqué à l'article *Alcalimétrie*, en se servant de la teinture de tournesol pour juger du moment où la liqueur d'alcaline qu'elle était devient acide.

MM. *Wanklyn et Chapman*, dans leur excellent petit traité pratique sur l'examen des eaux potables, ont décrit plusieurs modifications importantes de la méthode de dosage de l'ammoniaque dans l'eau. Un grand nombre d'espèces d'eaux contiennent de l'ammoniaque ou des sels ammoniacaux qui faisaient récemment ou devaient faire plus tard partie de matières organiques. De plus, beaucoup d'eaux contiennent plus ou moins de matières organiques azotées qui fournissent de l'ammoniaque soit par ébullition avec le carbonate de soude ou avec le permanganate de potasse en présence d'un excès d'alcali. En dosant la quantité d'ammoniaque que l'on peut obtenir de l'eau, notant les circon-

stances de sa production, nous avons la mesure des matières organiques azotées qui se trouvent dans l'eau. Voici quel est le procédé :

On met dans une cornue tubulée un demi-litre d'eau et 15 centimètres cubes d'une solution saturée de carbonate de soude; on distille jusqu'à ce que le produit distillé contienne moins de 1 centième de milligramme d'ammoniaque par 50 centimètres cubes; on ajoute une solution de permanganate de potasse. Cette dernière solution est préparée en dissolvant 200 grammes de potasse caustique solide et 8 grammes de permanganate de potasse cristallisé dans un litre d'eau; on fait bouillir pour chasser toute trace d'ammoniaque, puis cette solution, de même que celle de carbonate de soude, doit être essayée sur un échantillon d'eau pure avant que l'on procède à l'examen de l'eau à analyser.

50 centimètres cubes de cette solution de potasse et de permanganate doivent être employés pour un demi-litre de l'eau à analyser. On continue la distillation jusqu'à ce que 50 centimètres cubes du liquide distillé contiennent moins de 1 centième de milligramme d'ammoniaque. Les produits de la distillation sont réunis et essayés par le réactif de Nessler, comme il a été indiqué ci-dessus.

Une solution type d'ammoniaque contenant 1 centième de milligramme d'ammoniaque par centimètre cube peut être préparée en dissolvant $0^{\text{sr}},05882$ de sulfate d'ammoniaque dans un litre d'eau. Pratiquement, il est convenable de conserver une solution dix fois plus forte ($0^{\text{sr}},5882$) de sulfate d'ammoniaque dans un litre d'eau et de diluer lorsqu'on veut s'en servir.

Les observations colorimétriques de la méthode Nessler sont faites dans d'étroits tubes de verre d'un diamètre tel que 100 centimètres cubes d'eau à examiner forment une couche d'environ 18 centimètres et demi de profondeur. La nuance est mieux observée en plaçant ces tubes sur une feuille de papier blanc, près d'une fenêtre, et en regardant obliquement à la surface du liquide.

Dosage de l'azote existant à l'état de nitrates et de nitrites.
— M. Franckland emploie pour cela une modification d'un procédé proposé il y a vingt ans par M. Walter Crum (*Phil. Mag.*, XXX, 426). Il consiste à agiter avec du mercure une solution concentrée du nitrate ou du nitrite, et ajouter de l'acide sulfurique concentré; alors tout l'azote est dégagé. (Pour plus de détails voir le travail sur l'analyse des eaux potables de Franckland et Armstrong publié dans le *Journal of the Chemical Society*, vol. XXI, p. 77.)

Dans le même volume on trouvera une description d'une méthode également exacte, proposée par Chapman, qui est

basée sur la réduction de l'acide azotique en ammoniacque, au moyen de l'aluminium en solution alcaline, et la mesure de l'ammoniacque formée par le réactif de Nessler ou par titrage. L'opération est conduite de la façon suivante : la première chose à faire est d'avoir une idée de la quantité de nitrate contenue dans l'eau. Pour cela, on en fait bouillir une petite quantité dans un flacon avec de la soude caustique, exempte, de nitrate, jusqu'à ce qu'un échantillon ne colore plus le réactif de Nessler, et alors on introduit une feuille d'aluminium. Aussitôt que cette feuille est dissoute, on décante le liquide dans un tube à expérience, on ajoute la liqueur de Nessler et on remarque la couleur produite. On voit si elle est sombre, s'il y a un précipité formé, s'il faut employer une petite quantité d'eau, 10 à 25 centimètres cubes, ou s'il en faut une quantité plus grande ; alors on peut avoir recours au titrage alcalimétrique. Lorsque la couleur est très pâle, 200 centimètres cubes sont une quantité convenable. Pour les eaux communes, 100 centimètres cubes sont suffisants.

Sachant sur quelle espèce d'eau l'on opère, on mesure le volume indiqué par les expériences ci-dessus, on l'introduit dans une cornue non tubulée et on ajoute 50 à 70 centimètres cubes d'une solution de soude caustique contenant 100 grammes de soude par litre. Si on a employé très peu d'eau, on ajoute un peu d'eau distillée. Le contenu de la cornue doit être distillé jusqu'à ce qu'il ne dépasse pas 100 centimètres cubes et jusqu'à ce que le réactif de Nessler n'indique plus d'ammoniacque dans le produit distillé. On refroidit la cornue et on y introduit une petite feuille d'aluminium.

Le col de la cornue est alors relevé légèrement et bouché ; à travers le bouchon passe un petit tube rempli de terre poreuse humectée d'eau ou d'acide chlorhydrique pur très dilué ; ce tube n'a pas besoin d'avoir plus de 5 centimètres de longueur. Il est relié à un second tube contenant de la pierre ponce mouillée d'acide sulfurique concentré. Ce dernier tube sert à empêcher l'ammoniacque de l'air d'entrer dans l'appareil. On laisse le système en repos pendant quelques heures ; puis on lave la terre poreuse avec un peu d'eau distillée que l'on verse dans la cornue ; enfin on adapte à cette cornue un condenseur dont l'extrémité opposée plonge à la surface d'un peu d'eau distillée (environ 70 à 80 centimètres cubes). Le contenu de la cornue est distillé jusqu'à environ la moitié du volume primitif. Le produit distillé étant de 150 centimètres cubes, on en prend 50 centimètres cubes auxquels on ajoute le liquide de Nessler. Si la couleur produite n'est pas trop

forte, le dosage est fait immédiatement; sinon, on dilue avec de l'eau distillée. Si l'on doit déterminer l'ammoniaque par un titrage, un demi-litre d'eau doit être évaporé jusqu'à un petit volume, et ce petit volume traité exactement de la même façon, excepté que le produit distillé est reçu dans de l'acide sulfurique titré étendu, au lieu d'être reçu dans de l'eau.

La présence des nitrites dans l'eau de puits des villes n'est pas un fait inaccoutumé. Les réactions des nitrites sur l'iodure de potassium et l'amidon employées par le Dr *David Price* comme réactif des iodures peuvent être employées réciproquement pour retrouver des traces de nitrites dans l'eau. Ces traces seront retrouvées même

lorsque la quantité de nitrite sera bien inférieure à $\frac{1}{100\,000}$.

Il est simplement nécessaire d'ajouter à un peu d'amidon délayé dans l'eau quelques gouttes d'une solution faible d'iodure de potassium, puis 150 ou 200 grammes de l'eau légèrement acidulée par l'acide sulfurique. S'il y a la moindre quantité de nitrite, on aura instantanément une coloration bleue de l'amidon, produite par l'iode mis en liberté. On peut évaluer approximativement la quantité de nitrite par l'emploi d'une solution titrée de permanganate qu'une quantité donnée de l'eau (250 centimètres cubes) blanchira. Lorsque la solution de permanganate de potasse est employée pour déterminer la quantité de matières organiques, s'il y a des nitrites présents une partie du permanganate sera détruite par leur action. La décoloration, quoique pas absolument instantanée, a lieu en peu d'instant; on peut ainsi distinguer et mesurer séparément l'effet réducteur produit par le nitrite de celui produit par les matières organiques qui est toujours très lent.

Recherche et dosage du plomb. — Ceci ne présente heureusement pas de difficultés quoiqu'il y ait cependant certaines précautions à prendre lorsque l'eau contient (comme c'est le cas de presque toutes les eaux naturelles) des matières organiques solubles. Nous avons dans l'hydrogène sulfuré un réactif tel que la présence de 1 centigramme de plomb est accusée, dans 4 litres d'eau distillée, par la production d'une teinte brune. Pour faire l'expérience, le vase doit être placé sur une feuille de papier blanc auprès d'un second vase dans lequel on n'a pas mis d'hydrogène sulfuré; de cette façon la plus légère teinte brune est rendue évidente par comparaison. On doit ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique pur avant l'usage du réactif.

Le Dr *Smith* dans sa recherche de l'action des eaux de la Dee et du Don sur les tuyaux de plomb, a eu recours à la

teinte produite par l'hydrogène sulfuré pour estimer quantitativement la quantité de plomb contenue dans l'eau. Il faisait des solutions au millième de nitrate de plomb, qu'il versait dans une solution contenant de l'acide sulfhydrique. Cette méthode a donné des résultats exacts; tant que la quantité de plomb dépasse 1 centigramme pour 4 litres, on a une coloration tellement foncée qu'on apprécie les plus légères différences; 1 partie de plomb métallique dans 7 millions de liqueur donne encore une teinte perceptible, et une quantité moindre peut encore être distinguée par de soigneuses comparaisons.

La présence des matières organiques dans l'eau a une grande influence sur l'action de l'hydrogène sulfuré sur le plomb qu'elle peut contenir. Comme, d'après *Smith*, la moitié des matières solides contenues dans l'eau de la Dee consistent en matières organiques, la méthode qu'il décrit ne donnerait pas de bons résultats quantitatifs. Avant de faire passer l'hydrogène sulfuré la liqueur doit être soigneusement évaporée à siccité et le résidu brûlé dans une petite capsule de porcelaine, jusqu'à ce que la matière organique soit détruite. Le résidu salin est ensuite mouillé avec de l'acide nitrique, chauffé avec de l'acide acétique et de l'eau, et, s'il est nécessaire, filtré.

Pour estimer la quantité de plomb, il faut opérer sur 4 litres d'eau qu'on évapore doucement à siccité; le résidu, ayant été humecté avec quelques gouttes d'acide azotique et calciné, est digéré avec l'acide chlorhydrique et filtré. La solution est neutralisée par le carbonate de soude et acidifiée avec l'acide acétique. On ajoute alors une petite quantité de bichromate de potasse et on laisse reposer quelques heures.

S'il se produit un précipité, c'est du chromate de plomb, que l'on redissout dans l'acide chlorhydrique; on ajoute de l'acide tartrique, puis un excès d'ammoniaque, et on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans la solution. Le sulfure de plomb précipité est lavé par décantation, changé en sulfate par l'évaporation avec un peu d'acide azotique fumant et une goutte ou deux d'acide sulfurique. Le résidu calciné contient 75.6 p. 100 d'oxyde de plomb.

EAU-DE-VIE

Syn. anglais, Brandy.
— allemand, Brantwein.

L'eau-de-vie, le rhum, etc., sont des liqueurs alcooliques provenant de la distillation de certaines substances ferment-

tées. L'eau-de-vie pure est obtenue par la distillation du vin, elle a une saveur piquante et agréable. On ne retrouve pas cette saveur lorsqu'on goûte un mélange d'alcool et d'eau coloré avec du caramel et aromatisé avec du poivre, du piment ou autres substances âcres, qui peuvent faire croire à un certain degré alcoolique.

Les eaux-de-vie les plus estimées sont celles de Cognac, d'Armagnac, Languedoc, Bordeaux, etc. Nouvellement distillée, l'eau-de-vie est blanche, mais celle qu'on rencontre dans le commerce est toujours brun jaunâtre ou brun foncé, couleur due à la présence de matière extractive et de tannin empruntés aux tonneaux de chêne dans lesquels le liquide a été conservé. Pour simuler cette couleur de l'eau-de-vie naturelle, on ajoute du caramel à un produit provenant de distillation récente. Le liquide ainsi obtenu constitue souvent l'eau-de-vie du commerce.

L'eau-de-vie de France a souvent une réaction acide du papier de tournesol, ce qui est dû à la présence d'une petite quantité de vinaigre. Si on la traite par un persel de fer, elle devient noire par suite de la présence du tannin. L'eau-de-vie colorée par le caramel ne donne aucune réaction au contact du persulfate de fer.

Détermination du titre alcoolique de l'eau-de-vie. — Il importe de connaître la proportion d'alcool contenue dans l'eau-de-vie; on peut la déterminer :

Au moyen de l'hydromètre, de l'alcoomètre, des aréomètres de *Cartier* et *Baumé*, enfin de l'ébullioscope.

Lorsqu'on veut se baser sur le poids spécifique de l'eau-de-vie, il faut avoir soin d'en distiller une partie, dans le cas où l'eau-de-vie serait additionnée de sucre ou de matières étrangères qui peuvent en modifier la densité. On emploiera pour cela l'alambic de Salleron.

Ebullioscopes. — Pour prendre le titre alcoométrique d'un liquide contenant en dissolution des substances qui en modifient la densité, on a recours à la distillation et à l'alcoomètre comme il a été indiqué, mais on peut se dispenser de cette opération et connaître directement, au moyen de certains appareils, la richesse alcoométrique des liquides. Ces appareils, appelés ébullioscopes, sont fondés sur la différence qui existe dans le point d'ébullition des liquides suivant la proportion d'alcool qu'ils renferment. On les emploie surtout pour déterminer la richesse alcoolique des vins, aussi les décrirons-nous en traitant du vin; on peut aussi les appliquer à la détermination directe du titre alcoolique des eaux-de-vie.

Altérations des eaux-de-vie. — L'eau-de-vie peut contenir une petite quantité de *plomb* provenant de la soudure em-

ployée à la construction des alambics, ou bien du *cuivre* provenant de l'alambic lui-même. On y a même trouvé, mais rarement, de l'*acétate de plomb*, qui avait été ajouté pour faciliter la clarification. Cette dernière addition peut être très nuisible et même mortelle, à cause des propriétés toxiques de l'acétate de plomb. La présence du cuivre peut être démontrée en filtrant une certaine quantité d'eau-de-vie à travers du charbon animal pour la décolorer; on verse alors de l'ammoniaque dans la liqueur claire; s'il y a une quantité notable de cuivre, on voit apparaître une teinte bleue.

On peut encore démontrer la présence du cuivre en plongeant dans l'eau-de-vie une lame de fer bien polie; on l'y laisse séjourner pendant quelques heures; après ce temps, le cuivre s'est déposé sur la lame de fer. Enfin si on additionne l'eau-de-vie, préalablement traitée par le charbon animal, de ferrocyanure de potassium, il se produira, dans le cas de la présence du cuivre, un précipité brun de ferrocyanure de cuivre.

La présence du *plomb* est démontrée au moyen de l'acide sulfurique dilué ou d'une solution de sulfate de soude, qui donneront un précipité blanc de sulfate de plomb. Ce précipité, traité par le sulfhydrate d'ammoniaque, noircit. Si la quantité de ce précipité est assez considérable, on peut le mêler à un peu de soude et le réduire sur le charbon, au chalumeau; on obtiendra alors du plomb métallique. Enfin le *zinc* qui peut provenir du séjour prolongé dans les vases de ce métal sera décelé par la potasse, qui donnera un précipité blanc, soluble dans un excès d'hydrogène sulfuré, qui produit un précipité blanc, et le cyanure rouge, qui donne un précipité jaune orange.

L'eau-de-vie peut contenir une certaine proportion d'acide acétique: car, outre l'acide qui est passé à la distillation, une nouvelle quantité se forme par l'action de l'air.

Falsification des eaux-de-vie. — Nous avons vu que l'eau-de-vie n'est souvent qu'un mélange d'alcool de betterave et d'eau coloré par du *caramel* ou du *cachou*. Le persulfate de fer permet de distinguer l'eau-de-vie naturelle de celle colorée par le caramel. La présence du cachou donne à l'eau-de-vie la propriété de se colorer en vert brun par le perchlorure de fer.

D'après *Carles*, si on ajoute à l'eau-de-vie $\frac{1}{6}$ d'albumine et qu'on agite, l'eau-de-vie naturelle est décolorée, tandis qu'il n'en est pas de même de l'eau-de-vie colorée par le caramel.

L'addition de substances âcres: poivre, gingembre, piment, se fait souvent pour donner à l'eau-de-vie du mordant; on

reconnaît ces substances en évaporant à une douce chaleur une certaine quantité de liquide jusqu'à siccité; la matière âcre qui reste comme résidu est facilement reconnue à l'odeur développée alors.

L'alun qui est ajouté quelquefois à l'eau-de-vie sera reconnu en évaporant une certaine quantité de liquide, reprenant par l'eau distillée et soumettant la liqueur ainsi obtenue à l'action des réactifs.

L'eau-de-vie peut contenir de l'acide sulfurique, dont l'addition a été faite pour donner au mélange d'eau et d'alcool le bouquet de la vieille eau-de-vie; il se forme ainsi des éthers qui donnent au liquide une odeur agréable. La présence de l'acide sulfurique sera décelée au moyen du chlorure de baryum.

Enfin des alcools étrangers se trouvent souvent mêlés à l'eau-de-vie; ces alcools renferment divers produits suivant leur provenance.

M. Chuteau, dans un travail publié en 1862 (*Moniteur scientifique*), a indiqué le moyen de reconnaître la présence de ces alcools. Il soumet le produit suspect à un certain nombre de réactifs : azotate de mercure, baryte, acide chromique, sulfate de fer et de cuivre desséchés, etc. Les réactions obtenues diffèrent suivant la nature des alcools mis en expérience.

Le Dr Cameron, professeur d'hygiène à Dublin, a, dans un article publié dans *Dublin Journal of medical science*, fait ressortir les inconvénients de la présence de l'alcool amylique dans l'eau-de-vie. Ce produit peut, en effet, être considéré comme un véritable poison.

ENGRAIS

Syn. anglais. Manures.
— allemand. Dünger.

1^o GUANO. — L'emploi de plus en plus considérable de cet engrais complexe, son prix élevé et, par suite, la tendance des commerçants peu consciencieux à le frauder, en font une matière dont il ne faut jamais apprécier la valeur rapidement, on doit toujours la déterminer par une analyse complète.

Anderson dans (*Éléments of agricultural chemistry*) donne pour un bon guano les caractères suivants :

1^o Le guano doit être légèrement coloré et sec.

Lorsqu'on le presse entre les doigts, il reste légèrement aggloméré, il ne doit pas être grumelleux.

2^o Son odeur ne doit pas être trop ammoniacale; il doit

contenir des morceaux qui, lorsqu'on les brise, paraissent d'une couleur plus pâle que la poudre.

3° 36 litres ne doivent pas peser plus de 25 à 27 kilogrammes.

Ces caractères sont cependant imités avec une grande habileté, et on ne doit pas s'en rapporter à eux exclusivement, d'ailleurs ils ne sont applicables qu'aux guanos du Pérou.

Voici les principales adultérations que l'analyse chimique seule peut faire reconnaître dans le guano : une sorte de marne jaune très semblable, en apparence, au guano, du sable, de la brique pilée, de la craie, du gypse, du sel ordinaire, de la terre d'ombre et, parfois, des *eoprolithes broyés* et du *guano de qualité inférieure*. Ces substances sont rarement employées séparément, mais sont généralement mélangés dans des proportions telles, qu'elles imitent parfaitement la couleur et l'aspect général du véritable guano.

Analyse. — L'échantillon, étant mélangé aussi uniformément que possible, est conservé dans un flacon parfaitement bouché; l'attention de l'opérateur doit se porter sur les points suivants :

1° *Dosage de l'eau.* — On dessèche 5 grammes de guano à une température de 100°, jusqu'à ce qu'il cesse de perdre de son poids. On trouve une grande différence, même dans les guanos purs, elle peut varier de 7 à 20 p. 100.

2° *Dosage de la quantité totale des matières fixes.* — On incinère de 2,5 à 5 grammes de guano au rouge dans une capsule de porcelaine ou de platine, jusqu'à ce que le poids reste constant; le résidu (qui peut varier beaucoup, selon que le guano contient des sels ammoniacaux ou des phosphates) doit être blanc ou gris; une coloration jaune ou rouge est un indice probable d'une falsification avec des marnes colorées, de la brique pilée, ou du sable.

5° *Dosage de la quantité totale d'ammoniacque.* — La méthode alcalimétrique de *Péligot* donne d'excellents résultats; elle nécessite, cependant, une distillation. On remédie à cet inconvénient par la modification suivante du procédé, qui est particulièrement applicable aux analyses du guano et des engrais ammoniacaux en général. On place une quantité pesée (environ 1 gramme) de guano dans une capsule de verre de 12 à 15 centimètres de diamètre, reposant dans un vase plat rempli de mercure; sur un triangle de verre placé sur la capsule contenant le guano est placé un autre vase plat contenant un volume déterminé d'acide sulfurique titré; on jette alors sur le guano un peu d'eau, puis du lait de chaux à l'aide d'une pipette; le tout est couvert ensuite

avec une cloche de verre; on laisse reposer deux ou trois jours, ou bien on laisse reposer jusqu'à ce que le papier de tournesol rouge ne change plus de couleur quand on l'introduit dans l'appareil. La totalité de l'ammoniaque a été chassée du guano sans l'aide de la chaleur, et a été absorbée par l'acide. A l'aide d'une solution titrée de soude on détermine la quantité d'acide restée libre, et, par conséquent, la quantité d'ammoniaque qui s'est combinée à l'acide.

4° *Dosage total de l'azote.* — La méthode suivante, quoique n'étant qu'approximative se recommande par la facilité avec laquelle on arrive à déterminer la valeur relative de différents échantillons de guanos. Elle est fondée sur ce fait que, quand le guano est traité par une solution de chlorure de chaux, l'azote qui se trouve dans les matières organiques et dans les sels ammoniacaux se dégage; au lieu de recueillir et de mesurer le gaz qui se dégage, ce qui serait peu praticable, à cause de la violente effervescence qui se produit, on détermine le volume de l'eau qui est chassé par le gaz au moyen du simple appareil représenté dans la figure ci-contre.

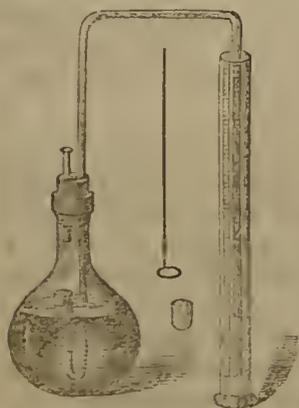


Fig. 27.

Il consiste en un flacon (*fig. 27*) d'une contenance d'environ 500 grammes muni d'un tube étroit à dégagement recourbé deux fois à angle droit. Une des branches de préférence la plus courte, passe à frottement à travers le bouchon du flacon, ce tube est recourbé en U à la partie inférieure de façon à prévenir autant que possible l'échappement des bulles de gaz. Ce tube descend presque jusqu'au fond du flacon. Un second tube court et très étroit passe aussi à travers le bouchon et sert à laisser échapper l'air quand le bouchon est placé.

La plus longue branche du tube à dégagement plonge dans un cylindre de verre haut et étroit gradué en centimètres cubes. Le flacon est à moitié rempli avec une solution de chlorure de chaux soigneusement préparée et conservée en vase clos, à l'abri de la lumière. On pèse alors environ 1 gramme de guano dans un petit vase de verre (on peut se servir de l'extrémité fermée d'un tube à essai, qu'on a lesté avec quelques plombs de chasse pour qu'il puisse flotter. A l'aide d'une tige de fer qu'on voit dans la figure, on dépose le tube de façon à ce qu'il flotte à la surface de la solution de chlorure

de chaux; on ajuste alors exactement le grand tube dans le bouchon, on ferme l'extrémité du petit tube avec de la cire, et on agite le vase de façon à ce que le petit flotteur contenant le guano s'emplisse de liquide et s'enfonce; un volume de liquide égal au volume de l'azote qui se dégage du guano se rend alors dans le cylindre gradué. Quand il n'en passe plus, le cylindre est abaissé de façon à amener le liquide au même niveau que celui qui se trouve dans le flacon générateur. L'obturateur de cire est alors enlevé, le bouchon retiré, et on fait écouler dans le cylindre le liquide encore contenu dans le tube à dégagement; on mesure le tout soigneusement. 1 gramme de bon guano du Pérou dégage de 70 à 85 centimètres cubes de gaz.

On peut doser plus exactement l'azote en chauffant au rouge une quantité connue de guano avec de la chaux sodée, d'après la méthode de *Will et Varrentrapp*, modifiée par *Péligot*.

Ce dosage est basé sur ce que, quand on chauffe une matière organique azotée en présence des hydrates alcalins, la matière se détruit; il se produit d'un côté de l'acide carbonique, d'autre part l'azote et l'hydrogène se combinent et donnent de l'ammoniaque que l'on sature par l'acide sulfurique titré et que l'on dose à cet état. Il suffit de se baser sur ce que 49 d'acide sulfurique saturent 17 de gaz ammoniac, c'est-à-dire 14 d'azote.

5° *Sable*. — On dissout les cendres dans l'acide chlorhydrique dilué; s'il se produit une effervescence, cela indique la présence probable de la craie: un bon guano ne donnant lieu qu'à une légère effervescence. Le résidu bien lavé, séché et modérément chauffé, donne le poids du sable; il ne doit pas dépasser 2 p. 100.

6° *Dosage du phosphate de chaux*. — On ajoute un léger excès d'ammoniaque à la solution de cendres dans l'acide chlorhydrique; le phosphate de chaux se précipite; on recueille le précipité, on le lave, on le sèche, on le calcine et on le pèse. La liqueur filtrée ne doit donner qu'un léger précipité d'oxalate de chaux quand on la traite par l'acide oxalique. Si cependant il se formait un précipité considérable, ce serait une preuve certaine que le guano contient de la craie; on détermine la proportion de cette dernière substance. Si on désire doser exactement l'acide phosphorique, on neutralise *presque* par l'ammoniaque la solution de cendres dans l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'oxalate d'ammoniaque, on fait bouillir la liqueur, et on ajoute de l'acétate d'ammoniaque en excès dans le liquide bouillant. Par le repos l'oxalate de chaux se précipite: on l'enlève par filtration. L'acide phosphorique qui reste dans

la liqueur claire et filtrée est dosé à l'état de pyrophosphate de magnésie.

7° *Dosage des sels alcalins.* — Dans la pratique, il suffit d'évaporer à siccité la liqueur séparée par filtration du phosphate de chaux et de peser le résidu après l'avoir chauffé modérément pour chasser les sels ammoniacaux. Le résidu constitue les sels alcalins. Si cependant le guano a été reconnu comme étant mélangé de craie on doit préalablement l'en débarrasser par l'acide oxalique.

Voici d'après le professeur *Anderson* (*Elements of agricultural chemistry*, p. 210) les résultats d'un certain nombre d'analyses de guanos de première et de dernière qualité.

	ANGAMOS		PÉROU		BOLIVIE	
	Première qualité.	Dernière qualité.	Première qualité.	Dernière qualité.	Première qualité.	Dernière qualité.
Eau.	12,60	7,09	10,37	21,49	11,53	16,20
Matières organiques et sels ammoniacaux.	65,62	50,83	55,73	46,26	11,17	12,86
Phosphates.	10,83	8,70	25,20	18,93	62,99	52,95
Sels alcalins.	7,50	16,30	7,50	10,64	9,93	13,83
Sables.	3,45	17,08	1,20	2,68	4,38	4,16
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Ammoniaque.	25,33	17,15	18,95	1,65	1,89	2,23

Voici la composition d'un soi-disant guano du Pérou qui a évidemment été falsifié et qui ne vaut pas la moitié du prix du véritable guano.

Eau.	12,06
Matières organiques et sels ammoniacaux.	54,14
Phosphates.	22,08
Gypse.	11,08
Sels alcalins.	12,80
Sable.	7,85

2° SUPERPHOSPHATE DE CHAUX. — Il n'y a pas d'engrais qui nécessitent une plus grande vigilance de la part de l'acheteur que le superphosphate de chaux, car il présente de très grandes variations comme qualité, malgré les progrès réalisés depuis quelques années dans sa fabrication.

1° *Dosage de l'eau.* — On dessèche 2,5 du produit dans une

étuve à environ 166°, jusqu'à ce que le poids reste constant, la perte représente la quantité d'humidité absorbée par le superphosphate et l'eau contenue dans le gypse.

2° *Détermination de la proportion relative des constituants solubles et insolubles.* — On fait bouillir avec de l'eau 7,5 de l'échantillon et on laisse déposer; on jette le liquide sur un filtre et on fait bouillir avec de l'eau de nouveau et à diverses reprises le résidu, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction acide. On dessèche la matière insoluble dans une étuve à environ 166° et on pèse, en ayant soin d'y ajouter les particules solides qui peuvent avoir été retenues sur le filtre. Le meilleur moyen pour cela consiste à sécher et brûler le filtre et y ajouter les cendres.

3° *Dosage de la matière organique dans la proportion insoluble.* — On humecte avec un peu d'acide nitrique pour peroxyder le fer qui peut s'y trouver, puis on chauffe au rouge sombre dans un creuset de platine, placé de côté de façon à permettre l'accès de l'eau; lorsqu'il est refroidi, on le pèse. La perte représente le poids des matières organiques, plus celui des sels ammoniacaux qui pouvaient s'y trouver.

4° *Dosage de la matière insoluble.* — On fait bouillir un certain temps avec de l'acide chlorhydrique dilué, on ajoute une assez grande quantité d'eau, et on fait bouillir de nouveau, on filtre, on lave, on sèche, on calcine et on pèse le résidu qui est constitué par du sable et de l'argile. On mélange soigneusement la liqueur filtrée et les eaux de lavage, et on divise le tout en trois parties A, B, C. En A, on dose l'acide sulfurique (du gypse) à l'aide du chlorure de baryum; on mélange les parties B et C ensemble, on y ajoute de l'oxalate d'ammoniaque, puis un grand excès d'acétate d'ammoniaque et on fait bouillir. Toute la chaux est précipitée à l'état d'oxalate de chaux. On la recueille sur un filtre, et on rapporte son poids à celui du sulfate. 109 d'oxalate de chaux représentent 68 de sulfate.

A la liqueur séparée par filtration de l'oxalate de chaux, on ajoute de l'acide tartrique et du sulfate de magnésie ammoniacal qui précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. On combine l'acide sulfurique trouvé dans la portion A avec la quantité de chaux nécessaire pour former du gypse (40 d'acide sulfurique sur 28 de chaux); on ajoute le reste de la chaux à l'acide phosphorique et on le considère comme phosphate insoluble.

5° *Dosage de la portion soluble.* — On la divise en trois parties égales A, B, C. On place la portion A dans une capsule de platine, et on évapore doucement au bain de sable, en

ajoutant par petites portions à la fois du lait de chaux étendu jusqu'à ce que le papier rouge de tournesol tourne faiblement, mais distinctement au bleu, ce qui indique une réaction alcaline; on continue l'évaporation jusqu'à siccité complète, on le porte à l'étuve, on dessèche à 177° et on pèse, puis on calcine et on pèse de nouveau. La différence entre le résultat des deux pesées, indique la quantité de matières organiques, qui se trouvaient dans la solution aqueuse. On fait bouillir le résidu calciné avec de l'eau de chaux, puis avec de l'eau distillée, pendant un temps considérable. On débarrasse la liqueur filtrée de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, puis de l'excès des sels de baryte et de chaux par le carbonate d'ammoniaque; la liqueur filtrée ne contient plus que des alcalis que l'on détermine de la manière ordinaire.

On dose l'acide sulfurique dans la portion B à l'aide du chlorure de baryum, on évapore la portion C à siccité dans une capsule de platine avec un excès de carbonate de soude et on y ajoute un peu de nitrate de potasse, on calcine le résidu, on le lave dans un verre à expérience et on le dissout dans l'acide chlorhydrique à l'aide d'une douce chaleur. On ajoute de l'ammoniaque, puis de l'acide acétique en excès à la solution claire. S'il se précipite du phosphate de sesquioxyde de fer, on filtre et on divise la liqueur filtrée en deux parties égales. Dans l'une, on dose l'acide phosphorique par l'acétate d'urane; on fait bouillir la liqueur après l'addition de réactif, et on laisse déposer le précipité. *Frésenius* recommande l'addition d'une goutte ou deux de chloroforme, immédiatement après la précipitation, et quand le liquide s'est un peu refroidi, on agite vigoureusement le mélange, pour faciliter la précipitation des plus fines particules. On recueille ces dernières sur un filtre, tandis qu'on lave par décantation le gros du précipité: le précipité bien lavé est séché et calciné; on dessèche également le filtre, on le brûle et on en ajoute les cendres au précipité calciné. 100 parties de ce précipité contiennent 19,78 d'acide phosphorique.

On dose le calcium et le magnésium dans l'autre portion de la partie C d'après la méthode ordinaire.

Il convient d'avoir toujours sous la main une réserve de *sulfate de magnésie ammoniacal tartarisé* pour le dosage de l'acide phosphorique.

On peut employer les proportions suivantes :

1 155 grammes d'eau.

14,60 d'acide tartrique.

5,20 de sulfate de magnésie anhydre.

16,25 de chlorure d'ammonium.

Quand on a à opérer fréquemment des analyses de superphosphates de chaux et autres engrais phosphatés, il est avantageux de doser l'acide phosphorique en volume.

Voici une bonne méthode : *Par l'acétate d'Urane* (Pincus, *Journ. für Prakt. Chemie*, t. XXVI).

On prépare, avec du phosphate de soude dont on connaît exactement la teneur en acide phosphorique, une solution dont chaque centimètre cube représente exactement 0,01 d'acide phosphorique. On prépare l'acétate d'urane en dissolvant du carbonate d'urane ammoniacal pur dans l'acide acétique, il doit être exempt d'oxyde; dans ce but, on conserve la solution à l'abri de la lumière. La force de cette solution est déterminée en versant de 5 à 10 de la solution de phosphate de soude dans un verre à expérience; on ajoute de l'ammoniaque et un excès d'acide acétique, puis on verse la solution d'urane à l'aide d'une burette graduée en 1/10 ou en 1/20 de centimètre cube; on agite fréquemment le mélange pendant l'opération. Il se produit le précipité particulier, boueux, de phosphate d'urane et d'ammoniaque. De temps en temps on verse sur une assiette de porcelaine blanche une goutte du mélange auprès d'une goutte d'une solution de ferrocyanure de potassium, et on laisse les deux gouttes se mélanger; tant qu'il reste de l'acide phosphorique, il ne se produit qu'une coloration vert bleuâtre, mais dès qu'il y a le plus léger excès d'uranium, la tache qui était d'abord vert bleuâtre devient couleur chocolat plus ou moins foncée sur les bords. Si la solution est très diluée, la réaction disparaît de nouveau au bout de quelques minutes, après une forte agitation. On ajoute alors une nouvelle quantité de solution d'urane. Si la couleur rouge brunâtre persiste pendant dix minutes, elle ne disparaît plus, mais paraît encore plus distinctement sans mélange de jaune ni de vert lorsque, après le dépôt du précipité boueux, on emploie pour la réaction une goutte du liquide clair surnageant. Quand on a déterminé exactement par des essais répétés combien de centimètres cubes de la solution d'urane sont nécessaires pour précipiter 0,05 ou 0,10 d'acide phosphorique, on répète l'opération sur la solution des phosphates à essayer, en faisant en sorte d'arriver à la même coloration, avec le ferrocyanure, on note alors le nombre de divisions de la solution d'acétate d'urane employées, et au moyen d'une simple proportion on en conclut la quantité d'acide phosphorique contenu dans le phosphate à essayer. Supposons qu'il ait fallu *A divisions* pour saturer 0,10 d'acide, et que pour la liqueur à titrer

il n'en ait fallu que B, on aura $\frac{A}{B} = \frac{0,10}{x}$.

La composition des superphosphates doit nécessairement varier dans de grandes proportions; elle dépend non seulement des substances qui la composent, mais encore de la proportion d'acide employée pour la dissoudre. L'analyse suivante, pour le Dr Anderson (*Elements of agricultural chemistry*), montre la composition de quelques bons échantillons fabriqués avec différentes substances.

	OS SEULS.		CENDRE D'OS.		ENGRAIS fabriqués principalement avec des Coprolithes.		MÉLANGES contenant des sels ammoniacaux.	
Eau.	7,74	7,79	5,33	10,10	5,90	10,17	7,07	18
Matières organiques et sels ammoniacaux.	17,83	21,69	6,94	4,92	5,10	4,13	9,87	13
Biphosphate de chaux.	13,18	9,87	21,35	23,09	12,24	13,75	17,53	12
Phosphates insolubles.	10,31	21,17	5,92	6,08	16,90	0,17	12,60	8
Sulfate de chaux.	46,00	35,30	56,16	47,78	52,39	62,62	49,77	46
Sels alcalins.	1,46	0,94	"	"	2,47	0,96	0,06	1
Sable.	3,48	3,24	3,30	4,38	6,00	8,20	3,00	2
Azote.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100
Équivalent à phosphates solubles.	2,11	3,01	0,23	0,31	0,11	0,57	1,28	1
	20,37	15,39	33,33	36,02	19,10	21,43	27,50	19

Les superphosphates provenant d'os seuls se distinguent généralement par une grande quantité d'ammoniaque, et par une proportion un peu faible de biphosphate de chaux. Cela est dû à la difficulté qu'on éprouve à faire réagir convenablement l'acide sur les os, les phosphates étant protégés par une grande quantité de matière animale, qui se gonfle par l'humidité lorsqu'on l'humecte, emplit les pores, et empêche l'accès rapide de l'acide dans l'intérieur des fragments.

Les superphosphates provenant de cendres d'os ne contiennent qu'une très faible quantité d'ammoniaque et lorsqu'ils ont été bien fabriqués contiennent une grande quantité de biphosphate de chaux. Il y en a de qualités très différentes; cela dépend de la cendre d'os employée, et qu'on trouve rarement d'assez bonne qualité pour donner de 30 à 55 p. 100 de phosphates solubles.

Les coprolithes sont rarement employés seuls pour la fabrication des superphosphates, mais sont généralement mélangés de cendres et de poudre d'os. Des mélanges contenant des sels ammoniacaux des détritrus de chair de sang sont aussi fabriqués en grand. On en fabrique maintenant qui contiennent jusqu'à 4 ou 5 p. 100 d'ammoniaque.

Aussi l'emploi de ces produits va-t-il toujours croissant. Les analyses suivantes (*Anderson*) montrent la composition de quelques variétés inférieures de superphosphates, dans la fabrication desquels on a réduit la quantité d'acide sulfurique, et par conséquent diminué la proportion de phosphates solubles. Ces engrais sont vendus généralement à un prix beaucoup plus élevé qu'ils ne valent réellement.

Eau.	21,60	5,37	7,19
Matières organiques et sels ammoniacaux.	11,62	13,91	8,80
Biphosphate de chaux.	2,98	2,02	6,42
Phosphates de chaux.	25,70	15,80	14,03
Sulfate de chaux.	23,60	47,52	51,93
Sels alcalins.	10,70	3,73	3,43
Sable.	3,80	11,65	8,20
	100,00	100,00	100,00
Ammoniaque.	1,32	0,59	0,33

5° Os. — La valeur des os comme engrais dépend en partie des phosphates et en partie de l'azote qu'ils contiennent. Pour en estimer la valeur on opère comme il suit :

1° *Dosage de l'eau.* — On dessèche un poids donné des os à essayer à 100°, jusqu'à ce que le poids reste constant; la différence de poids donne la proportion d'eau.

2° *Dosage des matières fixes totales.* — On introduit dans un creuset de platine environ 1 gramme d'os grossièrement pulvérisés; on place le creuset dans une position oblique au-dessus d'un bec de gaz ou d'une lampe à alcool, et on l'y laisse jusqu'à ce que les cendres soient complètement blanches; on remue la masse de temps en temps avec un fil de platine.

3° *Dosage du sable.* — On fait digérer environ 1 gramme de la matière (ou le résidu de l'opération précédente) avec de l'acide chlorhydrique dilué, on jette sur un filtre, on lave, on sèche, on calcine et on pèse le résidu.

4° *Dosage de la chaux et de l'acide phosphorique.* — A la liqueur séparée du sable par filtration, dans l'opération précédente, on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque, de façon à rendre la liqueur presque neutre, puis on ajoute de l'oxalate d'ammoniaque, on laisse déposer le précipité d'oxalate de chaux, on l'égoutte sur un filtre, on le convertit en sulfate et on le pèse. A la liqueur séparée par filtration de l'oxalate de chaux, on ajoute de l'acide tartrique, puis du sulfate ammoniaco-magnésien et on agite bien, on laisse reposer vingt-quatre heures puis on filtre :

on lave le précipité sur le filtre avec de l'eau ammoniacale, on sèche et on le pèse à l'état de pyrophosphate de magnésie. Cette méthode se recommande par son extrême simplicité, quoiqu'elle ne soit pas absolument exacte, car on ne tient pas compte de la *magnésie* que tous les os contiennent. Cependant comme elle donne la quantité totale d'acide phosphorique (l'agent réel de fertilisation) cela suffit pour estimer la valeur de l'échantillon comme engrais.

5° *Dosage de l'azote*. — On calcine de 0,60 à 1 gramme de matière avec de la chaux sodée exactement comme il a été dit pour l'analyse des sels ammoniacaux. Le résultat de l'analyse fera connaître la quantité exacte d'ammoniaque que la gélatine de l'os peut fournir en se décomposant.

6° *Dosage de l'acide carbonique combiné avec le calcium et peut-être le magnésium*. — On y arrive par la méthode de *Frésenius et Will*.

Dans l'estimation de la valeur d'un engrais, on doit tenir compte de l'élément particulier que réclame le sol. Le Dr *Anderson* fait remarquer que le guano du Pérou est l'engrais qui convient le mieux et qui est le plus économique lorsque le sol a besoin d'ammoniaque; que ce sont les coprolithes lorsqu'il a besoin de phosphates insolubles, et que dans le cas où les phosphates solubles sont nécessaires, on se sert avantageusement des superphosphates fabriqués exclusivement avec des cendres d'os.

Les os employés dans l'agriculture sont fournis principalement par le bétail. La composition suivante des os de la vache représente à très peu près la composition moyenne des os du bétail.

Matière organique (gélatine).	53,25
Phosphate de chaux.	55,50
Phosphate de magnésie.	5,00
Carbonate de chaux.	5,75
Soude et sel commun.	5,50
Chlorure de calcium.	1,00
	<hr/>
	100,00

On trouve dans le commerce les os à des états différents de ceux que nous venons de signaler, et desquels on a extrait la matière organique soit par une ébullition prolongée, soit par calcination. Cet état des os est très commun; il provient du noir animal épuisé dans les raffineries de sucre, et qui contient de 70 à 80 p. 100 de phosphate de chaux.

Autrefois on croyait que la valeur des os ne dépendait que de la quantité de phosphate de chaux qu'ils contiennent,

mais on reconnaît pleinement aujourd'hui la valeur de la portion azotée, qui se transforme dans le sol en ammoniacque.

La gélatine ou partie organique des os est formé de :

Carbone.	50,57
Hydrogène.	6,33
Azote.	17,95
Oxygène.	25,55
	<hr/>
	100,00

En supposant que cette matière animale soit décomposée dans le sol, 100 kilogrammes d'os sees fourniront au delà de 6^k,50 d'ammoniacque, c'est-à-dire autant qu'il y a dans 20 kilogrammes de sel ammoniac ou dans 30 kilogrammes de sulfate d'ammoniacque cristallisé. Cependant *Liebig* a émis l'opinion que l'ammoniacque de l'atmosphère fournit assez d'azote à la plante, pourvu que le sol renferme en quantité suffisante *les matières minérales* qui lui sont nécessaires; mais on sait qu'un liquide employé dans la fabrication des calcicots, et qu'on fabrique en grande quantité à Manchester, par une ébullition des os en vase clos, a été employée avec le plus grand succès à l'amélioration des prairies comme engrais liquide. Il y a quelques années, d'après les conseils du D^r *Johnston*, une série d'expériences ont été faites en Ecosse, pour essayer la valeur relative des os calcinés et des os non calcinés. Voici les résultats généraux :

1^o Les os non calcinés, dans les conditions favorables, élèvent presque toujours la moyenne d'une récolte de navets;

2^o Les os calcinés, en quantité équivalente, ne réussissent pas toujours à élever la moyenne d'une récolte;

3^o Quant on ajoute aux os calcinés une quantité suffisante de matière organique sous forme de fumier de ferme, les os calcinés produisent alors les effets ordinaires des os non calcinés. Par conséquent, l'avantage d'un fermier est donc d'employer des os entiers, non calcinés, surtout si le sol manque de matières organiques.

ÉTAIN

Syn. anglais, Tin.
— allemand, Zinn.

L'étain métallique est solide, malléable, d'une couleur blanche, ressemblant beaucoup à l'argent, mais il a une

légère teinte jaune. Il ne s'altère pas sensiblement à l'air. Quand on le plie, il produit un bruit particulier, dont l'intensité est considérablement diminuée quand il est allié à d'autres métaux. Il exhale une odeur métallique particulière par le frottement; il fond à $227^{\circ},7$, sa densité varie de 7,29 à 7,6; elle n'augmente pas par le martelage. La meilleure sorte d'étain est connue en Angleterre sous le nom de *grain-tin*.

L'étain n'est pas volatilisable par la chaleur. L'acide nitrique ne le dissout pas, mais le convertit en peroxyde d'étain; il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique.

L'étain du commerce contient souvent différents métaux qui lui sont mélangés accidentellement ou à dessein, mais qui le rendent impropre à certains usages; il est donc important d'en déterminer le degré de pureté. D'après *Vauquelin*, lorsque l'étain a une teinte bleuâtre ou grisâtre, cela indique la présence du *cuivre*, du *plomb*, du *fer* ou de l'*antimoine*.

Le meilleur moyen de reconnaître la pureté de l'étain consiste à en fondre une certaine quantité dans une capsule de fer et, lorsqu'il est fondu, de le verser avec précaution, soit dans une autre grande capsule de fer, soit dans une capsule de porcelaine, et à pencher doucement le vase avant le refroidissement du métal, afin d'obtenir une surface brillante et parfaitement unie, sans oxyde ni impuretés.

Si la surface convexe du métal est d'un blanc parfait, sans taches ni rides, c'est un indice de pureté; mais dans le cas contraire ou s'il a une teinte bleuâtre, grisâtre ou plombée, présentant une sorte de *moiré métallique*, c'est un indice de la présence probable des métaux ci-dessus.

En comparant l'étain fondu avec un autre échantillon d'étain connu pour être pur, s'il est plus dur et plus blanc, il ne doit être, cela est dû probablement à la présence de l'*Arsenic*: ce dernier métal en effet durcit considérablement l'étain.

L'étain pur, lorsqu'on le plie, produit un craquement sec et particulier, mais s'il est impur, le cri est faible et ressemble à un bruit de déchirure plus prolongé que quand l'étain est pur.

Quand cela a lieu, on peut croire à la présence du *plomb* ou du *cuivre*.

Lorsque du *plomb*, du *cuivre* ou du *fer* se trouvent mélangés à l'étain, ce dernier métal est plus cassant, et sa cassure est granulée ou grise.

La densité de l'étain est aussi un indice de sa pureté. L'étain pur, comme l'étain pur est plus léger que les métaux qui peuvent lui être mélangés, sa densité sera naturellement

plus élevée d'autant que la proportion des métaux sera plus forte.

La nature des métaux étrangers qui souillent l'étain peut être décelée en dissolvant une certaine quantité de l'échantillon dans l'acide chlorhydrique dilué.

S'il se dépose des flocons bruns (ou une poudre noire), c'est un indice de la présence de l'arsenic.

Si après avoir dissous une certaine quantité d'étain dans l'eau régale, avoir filtré la solution et l'avoir diluée avec de l'eau, il se produit un précipité bleu (bleu de Prusse) par le ferrocyanure de potassium, c'est un indice de la présence du fer.

Si le précipité produit par ces réactifs est pourpre, il s'y trouve du cuivre et du fer ; dans ce cas, on plonge une lame de fer dans la dissolution d'étain ; la lame de fer se recouvrira d'une couche de cuivre s'il s'y trouve ce métal. On reconnaît le plomb au précipité blanc produit par une solution de sulfate de soude.

Pour déterminer la proportion de ces impuretés, on procède de la manière suivante :

On prend environ 10 grammes de l'échantillon réduit préalablement en petits morceaux ou en poudre (ce à quoi on arrive facilement en fondant l'étain et en le triturant dans un mortier jusqu'à ce qu'il se refroidisse) et on le dissout dans environ 100 grammes d'acide chlorhydrique dilué ; quelques gouttes d'acide nitrique dilué ajoutées peu à peu accélèrent la dissolution de l'étain. Si le métal contient de l'arsenic, il se déposera un résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique formé d'arsenic presque pur et qui est caractérisé par l'odeur alliagée qu'il dégage lorsqu'on le projette sur des charbons incandescents. Il est nécessaire de n'employer que de l'acide dilué pour dissoudre le métal lentement, autrement il ne se déposerait pas d'arsenic, mais il serait converti en hydrogène arsénié, qu'on pourrait cependant reconnaître à l'aide de l'appareil de *Marsh*.

La proportion de plomb, de cuivre ou de fer peut être déterminée en traitant 1 gramme de l'échantillon par l'acide nitrique bouillant qui dissoudra ces métaux et laissera l'étain à l'état de peroxyde.

On évapore la solution avec ce peroxyde d'étain non dissous jusqu'à ce que l'excès d'acide nitrique soit presque complètement volatilisé ; on ajoute alors de l'eau, on recueille le peroxyde d'étain sur un filtre, on le lave, on le calcine et on pèse. 1 gramme de peroxyde d'étain ainsi obtenu contient 0,7866 d'étain. La perte de poids ou la différence indique naturellement le poids des autres métaux qui étaient mélangés à l'étain.

Si on désire déterminer la proportion respective de chacun des métaux étrangers, on procédera de la manière suivante :

La liqueur séparée par filtration du peroxyde d'étain est traitée par l'acide sulfurique dilué ou par une solution de sulfate de soude; s'il se produit un précipité blanc, c'est du sulfate de plomb; on recueille ce précipité sur un filtre, on le lave, on le calcine dans un creuset et on le pèse; 100 de sulfate de plomb contiennent 73,6 d'oxyde de plomb et par conséquent 68,55 de plomb métallique, ou chaque gramme de sulfate de plomb contient 0,6855 de plomb.

Après avoir éliminé le plomb à l'état de sulfate et quand il n'y a plus que du fer, on peut le doser à l'état de peroxyde au moyen de l'ammoniaque; mais s'il s'y trouve encore du cuivre, il vaut mieux (pourvu qu'il n'y ait pas d'autres oxydes qui puissent être précipités d'une solution acide par l'hydrogène sulfuré) faire passer lentement un courant de ce gaz à travers la liqueur acide filtrée jusqu'à ce qu'elle sente fortement l'hydrogène sulfuré. Le précipité noir produit est du sulfure de cuivre; on le recueille rapidement sur un filtre et on le lave sans interruption avec de l'eau contenant en dissolution un peu d'hydrogène sulfuré.

Lorsque le sulfure de cuivre est lavé, on l'enlève aussi complètement que possible du filtre, on le sèche et on le met dans un vase. Le filtre, qui retient un peu de sulfure de cuivre, est brûlé sur le couvercle d'un creuset et les cendres ajoutées au sulfure. On verse alors sur le tout de l'acide nitrique ou de l'eau régale, puis on laisse digérer jusqu'à ce que le soufre mis en liberté ait acquis une couleur jaune pure. On sépare le soufre par filtration et on précipite le cuivre en versant une solution de potasse dans la liqueur filtrée tant qu'il se produit un précipité. On fait alors bouillir le tout, puis on recueille sur un filtre l'oxyde de cuivre ainsi produit, on le lave avec de l'eau chaude, on le calcine avec le filtre dans un creuset de platine et on le pèse dès qu'il s'est refroidi dans le creuset; ce dernier doit être soigneusement recouvert, car autrement l'oxyde de cuivre absorberait de l'humidité et augmenterait de poids. 1 gramme d'oxyde de cuivre contient 0,7987 de cuivre.

On peut obtenir l'étain à l'état de pureté en dissolvant l'étain commercial dans l'acide chlorhydrique de façon à obtenir une solution concentrée; lorsque la solution est refroidie, on y ajoute de l'eau avec précaution de manière à ce que l'eau forme une couche distincte au-dessus de la solution d'étain. On plonge alors une lame d'étain jusqu'au fond de la liqueur, et au bout de quelques heures la lame se couvre de cristaux d'étain microscopiques. Cette réaction

est due au faible courant électrique produit par l'immersion de l'étain dans les deux couches de chlorure et d'eau et qui est suffisant pour déterminer la précipitation de l'étain.

La proportion d'arsenic contenu dans l'étain ordinaire s'élève généralement à plus de $\frac{1}{600}$; l'étain de *Malacca* et de *Banca* ne contient pas de quantités appréciables d'arsenic.

Les fabricants d'ustensiles d'étain y ajoutent un peu d'antimoine pour le rendre plus dur; pour faire l'analyse d'un tel alliage, on opère de la manière décrite à l'article *Antimoine* auquel le lecteur est renvoyé.

L'*oxyde d'étain natif* est le principal minerai d'étain; il est formé de peroxyde d'étain mélangé à de petites quantités de fer et de manganèse; il est insoluble dans les acides et il ressemble au peroxyde d'étain artificiel après sa calcination.

Pour déterminer la proportion des substances étrangères contenues dans le minerai, on pulvérise finement ce dernier, on le mélange avec trois ou quatre fois son poids de carbonate de potasse ou de soude, et on le fond. Après fusion, on dissout le peroxyde d'étain dans l'acide chlorhydrique, puis on fait évaporer la solution afin de chasser l'excès d'acide; on dilue alors avec une quantité d'eau suffisante et on filtre, puis on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce qu'il sente fortement ce gaz, qui précipitera l'étain à l'état de sulfure. Le sulfure d'étain précipité est alors desséché légèrement, placé ensuite dans un creuset de platine ouvert et grillé peu à peu jusqu'à ce qu'il cesse de dégager une odeur d'acide sulfureux; on porte alors jusqu'au rouge vif. Ce qui reste dans le creuset est du peroxyde d'étain qui doit être blanc et qu'on pèse. On place sur le peroxyde d'étain qui est dans le creuset de platine un petit morceau de carbonate d'ammoniaque et on chauffe le tout fortement. On doit répéter cette opération aussi longtemps qu'il se produit une perte de poids; cette opération a pour but de chasser les dernières traces d'acide sulfurique produit par le grillage et que le peroxyde d'étain peut retenir. Si on désire isoler le fer et en déterminer la proportion, on chauffe la liqueur filtrée jusqu'à ce que toute odeur d'hydrogène sulfuré ait disparu; on ajoute alors de l'acide nitrique et on fait bouillir la liqueur afin de peroxyder le fer; on le précipite par l'ammoniaque, on le recueille sur un filtre, on le lave, on le sèche, on le calcine et on le pèse.

1 gramme de peroxyde de fer contient 0^{gr},70 de fer métallique.

ÉTHÉR

Syn. anglais, Éther.
— allemand, Aether.

L'éther est un composé qui se produit dans un grand nombre de circonstances ; mais la substance vulgairement connue sous le nom d'éther et qui est employée presque exclusivement dans les laboratoires et dans l'industrie est celle formée par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'alcool et connue sous le nom d'*éther sulfurique*.

L'éther pur est incolore et très fluide ; il est doué d'une odeur particulière, forte, pénétrante, mais agréable et d'une saveur brûlante, piquante et douceâtre. Il doit être parfaitement neutre au papier tournesol.

L'éther du commerce n'est généralement pas falsifié, mais souvent il est moins pur ou moins concentré qu'il ne doit être. La seule falsification qu'on lui fasse subir est l'addition l'alcool dans lequel il se dissout en toutes proportions. La présence de l'alcool dans l'éther est très facilement reconnaissable. Pour cela, on verse une certaine quantité de l'éther suspect dans un tube gradué et on ajoute une petite quantité d'eau qui dissout l'alcool et produit une diminution de volume beaucoup plus considérable si l'éther contient de l'alcool que s'il est pur. Naturellement on doit agiter le mélange. On ne doit pas oublier que dix parties d'eau dissolvent une partie d'éther. On doit donc tenir compte d'une diminution proportionnelle, puisqu'elle a toujours lieu, même si l'éther est pur.

L'alcool employé dans la fabrication de l'éther doit être très pur et très rectifié. Dans le cas contraire, l'éther aurait une odeur bien moins agréable, due à la présence de l'alcool amylique.

La densité de l'éther pur est de 0,775.

L'oxygène de l'air acidifie lentement l'éther, ce qui explique pourquoi il rougit fréquemment le papier de tournesol. Un éther doit être redistillé avec de la magnésie ou de la potasse caustique. L'opérateur, dans ce cas, ne doit pas oublier que la vapeur d'éther est *lourde* et très inflammable, et qu'il arrive fréquemment qu'en tombant sur des charbons rouges, sur une flamme ou d'autres corps en ignition, elle peut prendre feu et cause de sérieux accidents.

L'éther est principalement employé comme dissolvant dans certaines analyses, pour découvrir et isoler le brome, dans la préparation d'un grand nombre de bases organiques, etc.

L'éther est quelquefois employé comme anesthésique,

mais en général on emploie maintenant de préférence le chloroforme et le protoxyde d'azote.

FARÎNE DE GRAINE DE LIN

Syn. anglais, Linseed meal.

La farine de graine de lin du commerce est souvent mélangée de *son*, de *sciure*, d'*argile*, etc... D'après *Soubeiran*, le son est la substance le plus généralement employée pour la falsifier. On le reconnaît au moyen d'une solution d'iode qui produit une couleur bleue caractéristique. Mais on ne doit pas oublier que la graine de lin pure contient une petite quantité d'amidon et que souvent aussi elle contient, accidentellement, de petits grains de blé qui-peuvent facilement induire en erreur si la couleur bleue produite par l'iode n'est pas très foncée.

La meilleure méthode consiste à épuiser la farine de lin par l'éther et à faire évaporer ce véhicule; la farine de lin pure doit donner environ 55 p. 100 d'huile.

La marne ou l'argile sont reconnaissables à l'effervescence qui se produit lorsqu'on met en contact la farine à essayer avec un acide.

FARINES

Syn. anglais, Flour.
— allemand, Mehl.

Les substances les plus employées pour falsifier la farine de froment sont : la *fécule* ou *amidon de pomme de terre*, les *farines de légumineuses*, la *farine de maïs*, la *farine de riz*. Ces substances alimentaires n'ont d'autre inconvénient que d'être vendues au prix du froment, quoique étant d'une valeur moindre; mais, outre ces additions de peu d'importance, la farine est quelquefois falsifiée avec de l'alun, de la craie, des os moulus et du plâtre.

Recherche de la fécule de pomme de terre. — On reconnaît très bien la présence de ce produit dans la farine à l'aide du microscope. Les grains de fécule sont de forme irrégulière et de dimensions variées; de plus, en plaçant un peu de la farine suspecte sur le champ du microscope et en l'humectant avec une solution de potasse, les grains de farine de froment ne subissent aucun changement, tandis que les grains de fécule s'étalent en plaques minces, et légèrement transparentes.

Quoique la présence de la fécule dans la farine de froment puisse être mise en évidence, même lorsqu'elle s'y trouve en très faible quantité, il paraîtrait cependant que sa proportion ne peut pas être très rigoureusement estimée, quand elle est au-dessous de 10 p. 100. Mais une adultération au-dessous de 10 p. 100 n'est pas probable, car elle serait très peu lucrative. D'un autre côté M. *Dumas* affirme que, quand la fécule se trouve mélangée à la farine de froment, dans la proportion de 50 p. 100, il est impossible d'en faire du pain. En conséquence, on peut supposer que l'addition de fécule à la farine de froment est en général de 10 à 25 p. 100; mais, comme nous l'avons dit plus haut, la présence d'une quantité beaucoup plus petite peut être reconnue.

Une des méthodes propres à déterminer cette proportion est la suivante qui, d'après M. *Chevatier*, peut être appliquée avec avantage non seulement à la farine qui a été simplement mélangée ou moulue avec la fécule, mais encore au vermicelle, au macaroni, etc.

On prend :

Farine suspecte.	16 grammes.
Sable.	16 —
Eau.	62 —

On triture la farine avec le sable et un peu d'eau pendant environ cinq minutes, de façon à former une pâte homogène qu'on dilue ensuite avec le reste de l'eau, puis on jette le tout sur un filtre. Pendant la filtration on prépare une solution aqueuse d'iode en versant 60 grammes d'eau sur environ 5 grammes d'iode et agitant pendant environ dix minutes. Cela fait, on décante la solution aqueuse et on conserve l'iode non dissous pour une opération ultérieure.

On prend alors 50 grammes de cette solution aqueuse d'iode ainsi préparée et on la verse dans une égale quantité de la liqueur séparée de la farine par filtration. Si la farine est pure, cette addition produit une coloration rose tirant sur le rouge, disparaissant graduellement et avec une plus ou moins grande rapidité. Si la farine contient 10 p. 100 de fécule ou plus, la liqueur prend une teinte rouge foncé, disparaissant beaucoup plus lentement.

Cet essai doit être fait en même temps avec de la farine complètement exempte d'impuretés.

Si maintenant on examine les liqueurs, au bout de peu de temps on voit que la coloration de celle provenant de la farine pure commence à disparaître de la partie inférieure du verre à la partie supérieure et qu'au bout de huit ou dix minutes elle a complètement disparu: que celle, au contraire, qui provient de la farine contenant de la fécule con-

mence à disparaître également de bas en haut, mais que cette coloration est rouge ou violette et qu'elle persiste pendant longtemps à la surface, de sorte que la liqueur est divisée en deux couches distinctes, dont l'inférieure est incolore et la supérieure rouge.

Quand la farine est falsifiée avec du *maïs* ou du *riz moulu*, on se sert encore du microscope qui est le moyen le plus facile pour découvrir cette fraude. La farine suspecte est d'abord lavée sous un mince filet d'eau ou dans un vase à moitié rempli de ce liquide, afin de séparer le gluten; on examine au microscope ou à l'aide d'une loupe une partie de l'amidon qui se dépose; s'il s'y trouve du maïs ou du riz, on y observe des fragments d'une forme angulaire et demi-transparente.

Le pain fait avec de la farine contenant une certaine quantité de ces substances est dur et sec. Si la proportion de farine de maïs est très considérable, il contracte une teinte jaune et possède une saveur douce particulière rappelant celle de la brioche.

Quand la farine de froment a été mélangée de *farine des légumineuses* elle présente un aspect jaunâtre et possède une saveur particulière et âcre de légumes.

Pour découvrir la présence de la farine des légumineuses, M. *Rodriguez* a proposé la méthode suivante qui est exacte :

On soumet la farine suspecte à une distillation sèche dans une cornue de grès et on recueille le produit de la distillation dans un vase contenant de l'eau. Si la farine examinée contient de la farine de légumineuses, cette eau possède une réaction alcaline, tandis que si la farine de froment est pure, elle reste parfaitement neutre. Voici un autre procédé :

On prend :

Farine suspecte.	16 grammes,
Sable.	16 —
Eau.	62 —

On triture dans un mortier fortement la farine et le sable pendant environ cinq minutes et l'on ajoute l'eau graduellement et par petites quantités, de manière à former une pâte homogène. On délaye la pâte avec le reste de l'eau et on jette sur un filtre. Pendant la filtration on observe que la farine de froment qui contient de la farine de légumineuses filtre beaucoup plus lentement et reste laiteuse. On mélange alors une portion de la liqueur filtrée à un même volume d'une solution d'iode préparée au moment même de l'essai exactement comme on l'a décrit plus haut à propos de la fécule.

La liqueur séparée par filtration de la farine de froment

pure et essayée par la solution d'iode, comme il a été dit ci-dessus, prend une couleur violet foncé, tandis que celle qui contient de la farine de légumineuses prend une coloration violette moins foncée et plus persistante que l'autre.

Essai et dosage de la craie dans la farine. — On mélange un poids donné de farine, 50 grammes par exemple, avec 120 grammes d'eau distillée, et on y ajoute de l'acide chlorhydrique. Si la farine contient de la craie dans la proportion de 1,5 à 2 p. 100 ou plus, on observe une effervescence due au dégagement de l'acide carbonique. On jette sur un filtre, on neutralise exactement la liqueur filtrée par l'ammoniaque et on essaye avec l'oxalate d'ammoniaque. Si la farine contient de la craie, il se produit un abondant précipité d'oxalate de chaux. On laisse la liqueur au repos pendant quelques heures, afin que le précipité se dépose complètement. On le recueille sur un filtre, on le lave, on le sèche soigneusement et on le chauffe; la chaleur le convertit en carbonate de chaux (craie); on le pèse sous cette forme: on peut encore le convertir en sulfate de chaux, comme il a été dit à l'article *Sous-acétate de cuivre*.

Le pain fabriqué avec de la farine contenant plus de 4 p. 100 de craie est parsemé çà et là de petites taches blanches qui sont dues à une agglomération de petites quantités de carbonate de chaux.

La farine pure, bien entendu, ne fait pas effervescence par l'acide chlorhydrique.

On peut employer le procédé suivant pour découvrir les falsifications par des matières terreuses ou d'autres analogues.

On prend 10 grammes, par exemple, de la farine suspecte, on la sèche soigneusement, on l'incinère, puis on la pèse. Le résidu de la farine pure ne doit pas excéder 8 à 9 p. 100. Si la proportion de résidu est plus forte, la farine peut être considérée comme falsifiée.

La présence de l'alun dans la farine est reconnue de la même manière que dans le pain (voir l'article *Pain*).

Voici les principaux caractères physiques d'une farine de froment de bonne qualité: elle possède une couleur blanche, un peu jaunâtre. On ne doit apercevoir aucune trace de son, même lorsqu'on la presse doucement avec la main ou avec une surface polie. Elle doit avoir un aspect homogène et ne doit pas perdre plus de 6 à 12 p. 100 par la dessiccation. Plus, du reste, cette proportion est faible et meilleure elle est.

FER (ANALYSE DES MINÉRAIS DE)

Syn. anglais, Iron.
— allemand, Eisen.

On donne le nom de *minérai de fer* à toute substance contenant assez de ce métal pour qu'on puisse l'en retirer avec avantage. Comme de petites proportions de phosphore, de soufre ou d'arsenic sont très nuisibles à la qualité du fer dont ils diminuent la ténacité, on rejette les minerais qui contiennent une proportion notable de ces substances.

Les minerais de fer les plus généralement employés sont : l'*oxyde de fer magnétique*, le *peroxyde de fer anhydre* (fer oligiste), l'*hydrate de peroxyde de fer* (limonite), le *carbonate de protoxyde de fer* et le *carbonate de fer argileux*. (Le fer oligiste et la limonite constituent les minerais français.)

Essai par voie sèche des minerais de fer. — Le but de l'essai d'un minerai de fer, par voie sèche, est de déterminer, par une expérience sur une petite échelle, la quantité de fer que le minerai donnerait en le fondant en grande quantité dans un fourneau. Dans ce but on désoxyde le métal, et on opère à une température suffisante pour fondre le métal et la gangue qui lui est associée dans le minerai; on obtient ainsi le métal sous forme d'un bouton à la partie inférieure du creuset et la gangue sous forme de scorie à la partie supérieure.

On ne peut obtenir une température suffisante que dans un fourneau muni d'un ventilateur, et dont la cheminée a au moins 10 mètres de hauteur. Quand le fourneau est construit exclusivement pour des essais, il est généralement d'une dimension telle qu'on puisse faire quatre essais en même temps; il a environ 50 à 60 centimètres carrés et 60 centimètres de hauteur de la partie inférieure du couvercle aux barres mobiles de fer qui constituent la grille. Pour rendre fusibles les substances associées au fer dans le minerai, on ajoute habituellement un flux dont la nature dépend du minerai à essayer. *Berthier* divise les minerais de fer en cinq classes.

1° Les oxydes presque purs, tels que l'*oxyde magnétique*, le *fer oligiste* et les *hématites*.

2° Les minerais contenant de la *silice*, mais exempts ou à peu près de toute autre substance.

3° Les minerais contenant de la *silice* et diverses bases, telles que la *chaux*, la *magnésie*, l'*alumine*, l'*oxyde de manganèse*, l'*oxyde de titane*, l'*oxyde de tantale*, l'*oxyde de chrome*, ou l'*oxyde de tungstène*, mais peu ou pas de *silice*.

4° Les minerais contenant de la *silice*, de la *chaux* et une

autre base et qui sont fusibles par eux-mêmes. Les minerais de la première catégorie peuvent être réduits sans flux, mais il est toujours préférable d'en employer un, car il facilite beaucoup la formation du bouton. On peut employer le borax ou mieux un silicate terreux fusible, tel que le *flint-glass* ordinaire. Les minerais de la deuxième catégorie demandent une base comme flux, telle que le carbonate de soude, ou un mélange de carbonate de chaux et d'argile, ou bien encore un mélange de carbonate de chaux et de dolomie.

Les minerais de la troisième catégorie sont mélangés avec du carbonate de chaux dans la proportion de la moitié ou des trois quarts du poids de la matière étrangère qui se trouve dans le minerai.

Aux minerais de la quatrième catégorie on ajoute, comme flux, de la silice sous forme de quartz arrondi et généralement aussi de la chaux. Les minerais spathiques manganésifères qui appartiennent à cette catégorie peuvent être essayés avec de la silice seule, mais on doit ajouter de la chaux au minerai spathique magnésien. Il n'est pas nécessaire d'ajouter du flux aux minerais de la cinquième catégorie.

Mode opératoire. — On pulvérise finement 5 grammes de minerai, on le passe à travers un tamis de soie et on le mélange intimement avec le flux; on introduit le mélange dans la cavité unie qui se trouve au centre du creuset qu'on a rempli de charbon de la manière suivante; on l'emplit en partie avec du charbon grossièrement pulvérisé et légèrement humecté, que l'on tasse à l'aide d'un pilon de bois. Le mélange de minerai et de flux est recouvert de charbon. Le creuset ainsi rempli est fermé avec un couvercle de terre et luté avec de l'argile infusible, puis on l'introduit dans le fourneau à air. On élève très lentement la température et on n'introduit pas d'air pendant la première demi-heure. L'eau du charbon humide se dégage et la réduction du minerai est achevée avant que la fusion ne commence; si la chaleur était trop élevée tout d'abord, le lut pourrait se fendre et la scorie formée dissoudrait de l'oxyde de fer, ce qui fausserait le résultat. Au bout d'une demi-heure on laisse graduellement pénétrer de l'air, on remplit de nouveau le fourneau avec du coke, et l'on élève la température progressivement au rouge blanc, que l'on maintient pendant un quart d'heure. On intercepte alors l'entrée de l'air et on laisse refroidir le fourneau. Aussitôt que la température est suffisamment baissée, on retire le creuset et on l'ouvre au-dessus d'une feuille de papier brun. On enlève ensuite la brasque avec

soin, on retire le culot de fer fondu et on le pèse. Si l'expérience a bien réussi, on trouve le fer au fond du creuset sous forme d'un petit bouton arrondi; la scorie est entièrement exempte de globules métalliques et présente l'aspect du verre à bouteille; cependant si la scorie contenait de petites particules métalliques, l'expérience n'est pas nécessairement manquée, car on peut généralement les retirer par lavages et au moyen d'un aimant; mais si en brisant le creuset on trouve le métal réduit en partie fondu et non réuni en une masse distincte, cela indique une température trop basse, ou un choix impropre du flux; dans ce cas on doit recommencer l'essai.

Le fer obtenu n'est pas chimiquement pur, il contient du carbone ainsi que du manganèse, si le minerai était manganésifère; le résultat est par conséquent un peu trop élevé quoiqu'il indique, avec une exactitude suffisante pour la pratique, la richesse du minerai essayé.

Essai des minerais de fer par voie humide. — On ne peut prendre trop de précautions en choisissant la prise d'essai du minerai à analyser. L'échantillon sur lequel on doit opérer doit être choisi dans une grande quantité de minerai et on doit en prendre un peu dans toutes les parties de la masse. On pulvérise grossièrement et on mélange ces diverses parties; on en conserve environ 250 grammes dans un flacon bien bouché pour servir plus tard à l'analyse.

(1) *Dosage de l'eau hygroscopique et en combinaison.* — On dessèche environ 2^{gr},5 de minerai au bain-marie jusqu'à ce que le poids ne diminue plus; la perte de poids indique l'eau hygroscopique. On introduit le résidu dans un tube de verre infusible, auquel est adapté un tube taré contenant du chlorure de calcium; on élève graduellement la poudre au rouge, on chasse ainsi l'eau de combinaison dont on connaît la quantité par l'augmentation de poids du tube contenant le chlorure de calcium. Certains minerais (les hématites hydratées) contiennent jusqu'à 12 p. 100 d'eau de combinaison.

(2) *Acide sulfurique et soufre.* — On fait digérer de 1^{gr},5 à 2,5 du minerai avec de l'acide chlorhydrique, on filtre et on lave. La liqueur filtrée, qu'on concentre s'il est nécessaire par évaporation, est précipitée par un excès de chlorure de baryum. Le résidu insoluble qui reste sur le filtre est fondu dans un creuset de platine ou d'or avec du nitre et du carbonate de soude; la masse fondue est dissoute dans l'acide chlorhydrique évaporée à siccité, redissoute dans l'acide chlorhydrique dilué, filtrée et précipitée comme auparavant par le chlorure de baryum: 100 parties de sulfate de baryte produit indiquent 13,754 parties de soufre corres-

pendant à 25,48 parties de pyrites. Dans l'analyse des hématites il ne faut pas oublier que le perchlorure de fer est partiellement réduit lorsqu'on le fait bouillir avec des pyrites de fer finement divisées et de l'acide chlorhydrique, par suite de la formation d'acide sulfurique (*Dick*).

(5) *Acide phosphorique*. — On fait digérer avec de l'acide chlorhydrique de 2^s, 5 à 5 grammes de minerai et on filtre. On fait bouillir la solution claire, qui ne doit pas être trop acide, avec du sulfite d'ammoniaque qu'on ajoute par petites quantités jusqu'à ce qu'elle devienne incolore ou qu'elle acquière une couleur vert pâle qui indique que le peroxyde de fer primitivement présent a été réduit à l'état de protoxyde. On neutralise presque avec du carbonate d'ammoniaque, on ajoute un excès d'acétate d'ammoniaque et on fait bouillir le liquide; on ajoute ensuite goutté par goutte une solution concentrée de perchlorure de fer, jusqu'à ce que le précipité qui se forme ait une couleur rouge distincte. On recueille sur un filtre ce précipité qui contient tout l'acide phosphorique primitivement présent dans le minerai; on le lave, on le réduit dans l'acide chlorhydrique et on ajoute de l'acide tartrique, puis de l'ammoniaque. On précipite finalement de cette solution ammoniacale l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien par l'addition de chlorhydrate d'ammoniaque, de sulfate de magnésie et d'ammoniaque. On laisse reposer le précipité pendant vingt-quatre heures; puis on le recueille sur un filtre. S'il a une couleur jaune, ce qui est presque toujours le cas, on le redissout dans l'acide chlorhydrique, on ajoute de nouveau de l'acide tartrique, puis on le reprécipite par l'ammoniaque. 100 parties de pyrophosphate de magnésie calciné correspondent à 64, 5 parties d'acide phosphorique.

(4) *Dosage des autres parties constituantes du minerai*. — On fait digérer de 1^s, 2 à 1^s, 5 de minerai finement pulvérisé pendant environ une demi-heure avec de l'acide chlorhydrique concentré; on dilue avec de l'eau distillée bouillante et on filtre. On lave soigneusement le résidu qui reste sur le filtre, on peroxyde la solution, s'il est nécessaire, par l'addition de chlorate de potasse, on neutralise presque par l'ammoniaque, on fait bouillir avec un excès d'ammoniaque et on filtre rapidement la solution pendant qu'elle est chaude. On introduit dans un flacon la liqueur (qui doit être incolore), ainsi que les eaux de lavage, on ajoute de l'ammoniaque, puis quelques gouttes de brome, et on bouche le flacon. Au bout de quelques minutes la liqueur, si elle, contient du manganèse, acquiert une couleur foncée; on laisse reposer pendant vingt-quatre heures puis on chauffe; on filtre rapidement et on lave. La substance bruné qui reste

sur le filtre est de l'hydrate de peroxyde de manganèse. Cet hydrate perd son eau par calcination et devient Mn^3O^4 dont 100 parties correspondent à 92, 14 de protoxyde.

La liqueur séparée par filtration du manganèse contient la chaux et la magnésie. On précipite la première de ces substances par l'oxalate d'ammoniaque ; on convertit par la calcination l'oxalate de chaux formé en carbonate, puis on le pèse à cet état.

On peut aussi le convertir en sulfate par l'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique, on évapore et on calcine. Lorsque la chaux est séparée, on précipite la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien avec du phosphate de soude et de l'ammoniaque ; après un repos de vingt-quatre heures on recueille sur un filtre, on lave avec de l'eau ammoniacale froide, on dessèche, on calcine et on pèse. 100 parties de carbonate de chaux correspondent à 56,0 de chaux ; 100 parties de sulfate de chaux correspondent à 50,1 de chaux, et 100 parties de pyrophosphate de magnésie à 56,22 de magnésie.

Le précipité rouge qu'on recueille sur le filtre après l'ébullition avec l'acétate d'ammoniaque est formé d'*acide phosphorique*, d'acétate basique de *fer* et peut-être d'*alumine*. On le dissout dans une petite quantité d'acide chlorhydrique, puis on le fait bouillir dans une capsule d'argent ou de platine avec un grand excès de potasse caustique pure. L'alumine ainsi que l'acide phosphorique se dissolvent ; on laisse déposer la portion insoluble ; on décante la liqueur claire, puis on jette le résidu sur un filtre et on lave ; on sursature avec de l'acide chlorhydrique la liqueur et les eaux de lavage, on neutralise presque avec de l'ammoniaque et, finalement, on précipite l'alumine par le carbonate d'ammoniaque.

Le résidu obtenu après la digestion du minerai dans l'acide chlorhydrique est principalement formé de *silice* ; mais il peut aussi contenir de l'*alumine*, du *peroxyde de fer*, de la *chaux*, de la *magnésie* et de la *potasse*. Dans la pratique, il est rarement nécessaire de le soumettre à une analyse détaillée ; cependant, si cela est nécessaire, on le dessèche, on le calcine et on le pèse, puis on le fond dans un creuset de platine avec quatre fois son poids de carbonates alcalins mélangés ; on dissout la masse fondue dans l'acide chlorhydrique dilué, on évapore à siccité et on humecte le résidu avec de l'acide chlorhydrique concentré ; on laisse reposer pendant quelques heures, puis on fait digérer avec de l'eau chaude et on filtre ; la silice qui reste sur le filtre est calcinée et pesée ; on sépare, comme il est dit ci-dessus, l'alumine, la chaux, l'oxyde de fer et la magné-

sie qui se trouvent dans la liqueur, on dose la potasse par un procédé spécial.

(5) *Acide carbonique*. — Cet acide, qui entre pour une proportion considérable dans la grande et importante classe des minerais de fer carbonatés argileux, est dosé en notant la perte de poids qui se produit après l'addition d'acide sulfurique à une quantité donnée de minerai. Une autre méthode consiste à fondre de 1 gramme à 1^{gr},25 du minerai avec 3 ou 4 grammes de borax sec et en notant la perte représentant l'eau et l'acide carbonique; en déduisant l'eau (dont on connaît le poids par un essai préalable), on connaît la quantité d'acide carbonique. Cependant on ne peut guère recommander cette méthode, quoique les résultats en soient très exacts, car le creuset est attaqué.

(6) *Dosage du fer*. — Il y a plusieurs méthodes de dosage du fer; les suivantes donnent des résultats très exacts.

A) *Procédé de Margueritte*. — Ce procédé est basé sur la coloration intense du permanganate de potasse et sur sa décoloration par les sels de fer au minimum. Le permanganate se décolore parce qu'il cède son oxygène au fer pour le transformer en sel au maximum.

On commence par déterminer le titre de la solution de permanganate. Pour cela on pèse 1 gramme de fer pur (fil de clavecin), on le dissout dans 20 ou 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on étend d'eau bouillie, de manière à obtenir un litre de liqueur et on en verse 100 centimètres cubes dans un vase à fond plat. D'autre part on remplit une burette d'une dissolution de permanganate, on en verse dans la solution de fer en ayant soin d'agiter et l'on s'arrête au moment où une goutte de permanganate communique à la solution de fer une teinte rose persistante. S'il a fallu 82 divisions de la burette, on en conclut que 82 divisions de la solution de permanganate correspondent à 1 gramme de fer. On répète le même essai sur 1 gramme de minerai à essayer en ayant soin d'ajouter à la solution 5 grammes de tournure de cuivre pour transformer tout le fer en protoxyde. Le titre de la solution de permanganate de potasse étant désormais connu, on lit le nombre de divisions et on trouve facilement la richesse du minerai. On obtient ainsi la quantité totale du fer contenu dans le minerai; mais on ne peut se proposer de connaître la quantité de fer que renferme le minerai à l'état de protoxyde et à l'état de peroxyde.

On prend alors 1 gramme de minerai qu'on dissout comme précédemment; on le réduit à l'état de protoxyde et on le pèse. On prend le même poids de minerai qu'on dissout dans l'acide chlorhydrique et on dose le protoxyde sans

faire intervenir le cuivre. La différence entre les deux nombres trouvés représentera le fer à l'état de peroxyde.

D'après *Lowenthal* et *Lensen* (*Zeitschrift für analyt. chemie*, I, 329), ce procédé ne donne des résultats exacts dans les solutions chlorhydriques que lorsque, pour déterminer le titre du permanganate et s'en servir, on se place dans les mêmes conditions de dilution du liquide, d'acidité et de température.

B) *Procédé de Penny*. — Ce procédé est basé sur l'action du bichromate de potasse sur une solution de protoxyde de fer fortement acidulée; une partie de l'oxygène de l'acide chromique se reporte sur le protoxyde pour le transformer en peroxyde, tandis que l'acide chromique est ramené à l'état de sesquioxyde de chrome.

On n'emploie que du bichromate de potasse pur. Pour préparer la solution titrée de bichromate, on fait une dissolution d'un litre avec 14^{gr},761, qui peroxyderont 16^{gr},8 de protoxyde de fer. Pour opérer, on étend la solution de protoxyde de fer acidulé avec de l'acide sulfurique et on y verse goutte à goutte la solution de bichromate, en ayant soin d'agiter continuellement. Dès que la liqueur prend une teinte vert foncé, on dépose une goutte du liquide à l'aide d'une baguette de verre sur une des gouttes de cyanure rouge de potassium étalées préalablement sur une plaque de porcelaine. On continue à verser de la solution de bichromate aussi longtemps que la coloration reste bleue; à mesure que la teinte devient de moins en moins foncée, on ajoute la solution avec plus de précaution et on essaye plus souvent avec du cyanure. L'opération est achevée lorsqu'il n'y a plus de coloration bleue.

Pour plus de précision on peut employer une liqueur décime pour achever l'opération, 50 centimètres cubes de la solution correspondant à 0,084 de fer. Pour avoir la proportion du fer dans le minerai, on dissout 0^{gr},84 de ce dernier; les divisions de la burette marqueront directement cette proportion.

Métaux précipités par l'hydrogène sulfuré de la solution chlorhydrique. — On fait digérer pendant un temps considérable, dans l'acide chlorhydrique, une quantité de minerai du poids de 25 à 100 grammes; on filtre la solution. on réduit par le sulfite d'ammoniaque, s'il est nécessaire, le fer qui se trouve dans la liqueur filtrée, et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. On recueille sur un filtre et on lave soigneusement la petite quantité de soufre qui se trouve toujours en suspension. On mélange avec du carbonate de soude le résidu, s'il y en a, et on le chauffe au chalumeau sur un morceau de charbon. On dissout et on

essaye les globules métalliques qu'on peut obtenir ainsi.

Analyse du fer, de la fonte et de l'acier. — Les corps les plus importants à déterminer sont le *carbone* (combiné ou non combiné), le *silicium*, le *soufre*, le *phosphore*; les autres, moins importants ou se rencontrant plus rarement, sont le *manganèse*, l'*arsenic*, le *cuivre*, le *zinc*, le *chrome*, le *titane*, le *cobalt*, le *nickel*, l'*étain*, l'*aluminium*, le *calcium*, le *magnésium* et les *métaux alcalins*.

(1) *Dosage de la totalité du carbone.* — On fait digérer environ 5 grammes de fer divisé à une température modérée dans 180 grammes environ d'une solution faite en dissolvant 180 grammes de sulfate de cuivre cristallisé et 120 grammes de sel commun dans 600 grammes d'eau et 60 grammes d'acide chlorhydrique concentré. On laisse prolonger l'action jusqu'à ce que la totalité ou à peu près soit dissoute. Le carbone et le cuivre restent comme résidus; on les recueille sur un filtre et on les lave d'abord avec de l'acide chlorhydrique dilué (pour empêcher la précipitation du sous-chlorure de cuivre), puis avec de l'eau, ensuite avec de la potasse caustique diluée et finalement avec de l'eau bouillante. Le mélange de carbone et de cuivre est desséché sur le filtre, duquel on le sépare facilement avec une lame de couteau; on l'additionne d'oxyde de cuivre et on le brûle par le procédé ordinaire, dans un tube à combustion, à l'aide d'un courant d'air ou mieux encore d'un courant d'oxygène. On fait arriver l'acide carbonique produit dans un tube de *Liebig* et, d'après son poids, on calcule celui du carbone.

(2) *Graphite ou carbone à l'état libre.* — On traite par de l'acide chlorhydrique de concentration ordinaire une quantité pesée de fer finement pulvérisé (on peut employer de la limaille ou de la tournure de fer); le carbone qui est combiné se dégage en même temps que l'hydrogène tandis que le graphite reste comme résidu. On jette ce dernier sur un filtre, on le lave, puis on le fait bouillir avec une solution de potasse caustique de densité 1,27, dans un vase d'argent; on dissout ainsi la silice qui existait à l'état de silicium, on décante à l'aide d'une pipette ou d'un siphon la solution caustique claire, et on lave à diverses reprises le résidu noir; on le dessèche à une température aussi haute que possible et on le pèse. On le chauffe ensuite au rouge dans un courant d'air jusqu'à ce que la totalité du carbone soit brûlé. Il reste généralement un résidu rougeâtre qu'on pèse et dont le poids est déduit de celui du résidu noir primitif; la différence donne le poids du graphite. Ce résidu contient fréquemment de l'acide titanique.

(3) *Silicium.* — On dose cet élément en évaporant à siccité

une solution chlorhydrique d'une quantité pesée du métal; on fait digérer de nouveau dans l'acide chlorhydrique le résidu sec; on étend d'eau et on filtre; on lave sur le filtre la matière insoluble, on la dessèche et on la calcine jusqu'à ce que la totalité du charbon soit brûlée; alors on pèse, puis on le traite par une solution de potasse, et le résidu, s'il y en a, est lavé, desséché, calciné et pesé; la différence entre les deux poids donne la quantité d'acide silicique dont 100 parties correspondent à 47 de silicium.

(4) *Phosphore*. — On traite par l'eau régale une quantité pesée du métal; on évapore à siccité et on traite le résidu par l'acide chlorhydrique. On opère ensuite sur la solution exactement comme il a été dit pour le dosage de l'acide phosphorique dans les minerais; 100 de pyrophosphate de magnésie correspondent à 28,5 de phosphore.

(5) *Soufre*. — On dose très facilement et exactement ce corps dans la fonte *grise*, en dissolvant la fonte dans l'acide chlorhydrique et en faisant passer lentement les gaz qui se dégagent dans une solution d'acétate de plomb, acidulée avec de l'acide acétique; la totalité du soufre se combine au plomb pour former un précipité noir de sulfure de plomb; on recueille ce dernier, on le lave; on le traite par l'acide nitrique pour le convertir en sulfate; on évapore à siccité et on chauffe légèrement; 100 parties de sulfate de plomb = 10,55 de soufre. Ce procédé permet de découvrir de très petites quantités de soufre dans la fonte grise.

Si cependant on a affaire à de la fonte *blanche*, cette méthode ne donne pas des résultats satisfaisants, car l'acide chlorhydrique n'agit que difficilement sur cette substance; en conséquence, il vaut mieux traiter le métal par l'eau régale, évaporer à siccité, traiter de nouveau par l'acide chlorhydrique, puis précipiter la solution filtrée par un excès de chlorure de baryum. On peut aussi fondre dans un creuset d'or le métal finement divisé avec son poids de nitrate de soude pur et deux fois son poids de carbonate alcalin pur; on traite la masse fondue par de l'eau acidifiée avec de l'acide chlorhydrique, et on précipite enfin par le chlorure de baryum. M. *Nickels* (*Journal de pharmacie et de chimie*) recommande l'emploi du brome pur mélangé avec de l'eau distillée comme un dissolvant de la fonte ou de l'acier.

(6) *Manganèse*. — On dose ce métal par le procédé indiqué pour le dosage de ce métal dans les minerais de fer; le fer doit exister dans la solution à l'état de sesquioxyde.

(7) *Arsenic et Cuivre*. — On évapore à siccité la solution du métal dans l'eau régale, puis on traite par l'acide chlor-

hydrique et on filtre. On réduit le fer qui se trouve dans la solution claire en faisant bouillir avec une quantité suffisante de sulfite d'ammoniaque, et on prolonge l'ébullition jusqu'à ce que la solution ait perdu toute odeur d'acide sulfureux. On sature ensuite par l'hydrogène sulfuré; on laisse reposer pendant vingt-quatre heures en vase clos, on chasse l'excès de gaz par ébullition, et le précipité, s'il y en a, est recueilli sur un petit filtre et bien lavé; on le traite par le monosulfure de potassium qui dissout le sulfure d'arsenic et laisse intact le sulfure de cuivre; on décompose ce dernier en le chauffant avec de l'acide nitrique et on met en évidence la présence du cuivre par l'addition d'ammoniaque qui prend une belle couleur bleue.

On précipite par l'acide sulfurique dilué le sulfure d'arsenic de sa solution dans le sulfure de potassium; on peut le redissoudre dans l'eau régale et, après avoir chassé l'acide nitrique par évaporation, on peut réduire l'arsenic par l'appareil de *Marsh*.

(8) *Nickel et Cobalt*. — Lorsque ces métaux se rencontrent dans le fer, on les trouve dans la solution de laquelle le cuivre et l'arsenic ont été précipités par l'hydrogène sulfuré. On peroxyde la solution et on précipite le sesquioxyde de fer par un léger excès de carbonate de baryte, après quoi on précipite le nickel et le cobalt par le sulfhydrate d'ammoniaque.

(9) *Chrome et Vanadium*. — Ces métaux, qu'on doit rechercher dans le résidu charbonneux obtenu en dissolvant une grande quantité de fer dans de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique dilué, sont décelés de la manière suivante (*Wohler*): On mélange intimement le résidu calciné avec un tiers de son poids de nitre et on chauffe modérément pendant une heure dans un creuset. Quand la masse est refroidie, on la pulvérise et on la fait bouillir avec de l'eau. On mélange peu à peu la solution filtrée avec de l'acide nitrique et on agite bien, en ayant soin que la solution reste encore légèrement alcaline et qu'il ne se dégage pas d'acide sulfureux qui réduirait les acides vanadique et chromique. On mélange ensuite la solution avec un excès de chlorure de baryum jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. Le précipité formé de vanadate et de chromate de baryte est décomposé par un léger excès d'acide sulfurique dilué, puis filtré. On neutralise la liqueur filtrée par l'ammoniaque, on concentre par évaporation, et on y introduit un fragment de chlorure d'ammonium; à mesure que la solution se sature de chlorure d'ammonium, il se dépose une poudre cristalline blanche ou jaune, formée de vanadate d'ammoniaque. Lorsqu'on ne recherche que le

chrome, la masse, après avoir été fondue avec du nitre, est traitée avec de l'eau, puis mise à bouillir avec du carbonate d'ammoniaque; la solution est neutralisée par l'acide acétique, puis additionnée d'acétate de plomb; la production d'un précipité jaune indique l'acide chromique.

(10) *Aluminium*. — Le meilleur moyen de séparer ce métal du fer consiste à réduire ce dernier à l'état de protoxyde par le sulfite d'ammoniaque, à neutraliser par du carbonate de soude, et à faire bouillir ensuite avec un excès de potasse caustique, jusqu'à ce que le précipité soit noir et pulvérulent. On filtre la solution; on acidule légèrement avec de l'acide chlorhydrique, et on précipite l'alumine par le sulfite d'ammoniaque.

(11) *Calcium et Magnésium*. — On trouve ces métaux dans la solution de laquelle on a éliminé le fer et l'aluminium. Ils existent probablement tous les deux en même temps que l'aluminium dans la fonte, sous forme de scorie: c'est dans le résidu noir qu'on obtient en dissolvant le fer dans l'acide chlorhydrique ou sulfurique dilué qu'ils sont le plus facile à déceler. Après avoir traité ce résidu par la potasse caustique et brûlé le graphite, on obtient comme résidu une petite quantité de poudre rouge composée d'acide silicique, d'oxyde de fer, d'alumine, de chaux, de magnésie, et peut-être d'acide titanique. Si on opère sur 25 grammes de fonte, on obtiendra une quantité suffisante de résidu insoluble pour une analyse quantitative. On doit employer de l'acide de concentration moyenne, et on ne doit pas chauffer; on laisse l'acide en contact avec le fer pendant environ une semaine, en ayant soin d'agiter souvent.

FER CHROMÉ

Syn. anglais, Chromated iron.

— allemand, Chromeisen.

Le fer chromé est une combinaison d'oxyde de chrome avec du peroxyde de fer et de l'alumine, et dans laquelle la proportion d'oxyde de chrome varie de 39 à 53 p. 100. Cette grande proportion d'oxyde de chrome fait du fer chromé un minerai d'une grande valeur.

Analyse des minerais de chrome. — On réduit à 0,50 du minerai en poudre impalpable, qu'on place dans un creuset de platine et qu'on recouvre avec dix ou douze fois son poids de bisulfate de potasse; on chauffe avec précaution le creuset pendant environ un quart d'heure à la température du point de fusion du bisulfate, puis on l'élève au rouge sombre qu'on maintient pendant un autre quart d'heure; la masse entre

en fusion et des vapeurs d'acide sulfurique se dégagent. On élève graduellement la température jusqu'à ce que la fusion soit complète, on ajoute à la masse fondue environ 25,5 de carbonate de soude pur, et on fond de nouveau le mélange à une température aussi basse que possible, en ajoutant peu à peu la même quantité de nitrate de potasse. On maintient le creuset pendant environ une heure au rouge sombre, puis on élève la température au rouge vif, qu'on maintient pendant un quart d'heure. Lorsque la masse fondue est refroidie, on la dissout dans l'eau bouillante, on la filtre à chaud et on lave le résidu avec de l'eau bouillante.

Dans le cas où ce résidu contiendrait du minerai non décomposé, on le fond de nouveau comme auparavant avec du bisulfate de potasse, du carbonate de soude et du nitrate de potasse. La liqueur filtrée contient la totalité du *chrome* à l'état de *chromate de potasse* en même temps que de petites quantités d'*acide silicique*, d'*alumine*, et quelquefois d'*acides titanique et manganique*. On ajoute un excès de nitrate d'ammoniaque, et on évapore la solution au bain-marie presque à siccité, jusqu'à ce que toute l'ammoniaque mise en liberté ait été chassée; on ajoute de l'eau et s'il y a un précipité, on le sépare par filtration; on acidifie fortement par l'acide sulfureux la liqueur filtrée, on la fait bouillir avec précaution et on la précipite en la faisant bouillir pendant quelques minutes avec un léger excès d'ammoniaque. Le lavage complet de l'oxyde de chrome n'est pas facile.

Genth (*Chem.-News*, n° 137), trouve que le procédé qui réussit le mieux est le suivant: — Après avoir laissé reposer le précipité, on fait passer le liquide clair à travers un filtre, puis on ajoute de l'eau bouillante au précipité, et après l'avoir laissé reposer, on filtre la liqueur surnageante; on jette ensuite le précipité sur un filtre et on le lave à plusieurs reprises à l'eau bouillante; on le lave de nouveau dans le vase, et on le fait bouillir avec de l'eau jusqu'à ce que les petits fragments qui s'agglomèrent soient complètement désagrégés; on filtre, et on répète cette opération jusqu'à ce que le chlorure de baryum ne decèle plus dans les eaux de lavage la présence des sulfates. On dessèche alors le précipité, après quoi on le fait bouillir avec de l'eau additionnée de quelques gouttes de solution d'acide sulfureux, puis on ajoute de l'ammoniaque; le précipité est alors lavé, séché, calciné et pesé. Par ce procédé, d'après le *D^r Genth*, l'oxyde de chrome est obtenu à l'état de pureté parfaite, et deux analyses du même échantillon ne doivent pas varier de plus de 0^{sr}.25 p. 100, si le procédé a été suivi exactement.

Analyse volumétrique du minerai de fer chromé (Blodgett Britton, Crookes's select methods of chemical analysis).

On réduit le minerai au plus grand état de division possible dans un mortier d'agate. On en pèse 0^g,5, et on y ajoute un flux préalablement préparé avec 1 de chlorate de potasse et 5 de chaux sodée; on mélange intimement en triturant la masse dans un mortier de porcelaine, puis on la calcine au rouge vif dans un creuset de platine fermé, pendant une heure et demie ou plus. La masse ne fond pas, mais lorsqu'elle est froide, on la frappe légèrement pour la détacher du creuset, laissant l'intérieur du vase propre et brillant. On triture de nouveau dans le mortier et on introduit la poudre dans un ballon de 120 grammes, où on ajoute environ 18 centimètres cubes d'eau chaude, et l'on fait bouillir pendant deux ou trois minutes; lorsque le mélange est refroidi, on ajoute 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de force ordinaire, et on agite avec une baguette de verre pendant quelques minutes jusqu'à ce que la matière soluble se dissolve. Le fer et le chrome y seront contenus à l'état de sesquioxyde de fer et d'acide chromique. On verse le liquide dans un vase de porcelaine d'une capacité d'environ 600 grammes et on lave le ballon jusqu'à ce que les eaux de lavage forment 90 grammes.

Immédiatement après, on verse avec précaution dans le vase de porcelaine 1 gramme de fer métallique, dont le degré de pureté est connu et qui est préalablement dissous dans de l'acide sulfurique dilué puis étendu avec de l'eau froide de manière à avoir 150 grammes. Le poids du liquide qui se trouve dans le vase de porcelaine est ainsi d'environ 240 grammes.

On emploie pour cette opération de la tournure récente d'une barre de fer contenant moins de 0,05 de matières étrangères, dissoute dans 18 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué (on met une partie d'acide et trois parties et demie d'eau), dans un tube de 0,50 centimètres de long et de 0,02 de diamètre, fermé à une extrémité par un bouchon de gutta-percha perforé pour l'introduction d'un tube de 0,007 millimètres recourbé à angle droit et s'étendant horizontalement sur une longueur de 8 à 10 centimètres, puis on chauffe pour chasser l'air et faciliter les opérations.

Lorsque le fer est dissous et qu'on s'est assuré que la solution est exempte de sesquioxyde, on remplit presque complètement le tube avec de l'eau *froide*, et on verse avec précaution le contenu dans un vase, puis on ajoute encore deux fois la quantité d'eau que peut contenir le tube de manière à faire 240 grammes environ de solution, puis on fait le dosage volumétrique (voir *Fer*), avec une solution

titrée de permanganate de potasse, du protoxyde de fer restant. La différence entre la quantité de fer trouvée et celle du fer qu'on a pesé, indiquera la quantité du fer peroxydé par l'acide chromique. Chaque partie de fer ainsi peroxydé représente 0,520 de chrome métallique, ou 0,4663 de sesquioxyde sous forme duquel on rencontre habituellement le métal dans le minerai.

FERROCYANURE DE POTASSIUM

Syn. anglais, Ferrocyanide of potassium.
— allemands, Kaluimeisencyanur, Blutlangensalz.

Le ferrocyanure de potassium du commerce se rencontre généralement en beaux cristaux volumineux, d'une belle couleur jaune citron, complètement solubles dans l'alcool.

Le prussiate jaune du commerce est quelquefois souillé de *sulfate de potasse* qu'on reconnaît en dissolvant dans l'eau une certaine quantité du sel à examiner et en y ajoutant une solution de chlorure de baryum ou de nitrate de baryte. Il se produit un précipité blanc de sulfate de baryte, insoluble dans l'eau et les acides, s'il y a du sulfate de potasse.

On recueille sur un filtre le sulfate de baryte précipité, on le lave, on le sèche, on le calcine et on le pèse.

116,6 de sulfate de baryte = 87,0 de sulfate de potasse.

Cette substance, fort répandue dans le commerce, est employée en quantité considérable dans la teinture, dans la fabrication du bleu de Prusse et dans la galvanoplastie.

FROMAGES

Syn. anglais, Cheese.
— allemand, Kase.

Le fromage est essentiellement constitué par du lait caillé mélangé d'une certaine proportion de matière grasse et de sucre. La composition du lait présentant d'assez grandes différences et le mode de préparation étant très variable, les espèces de fromages sont en conséquence extrêmement nombreuses.

La qualité du fromage dépend aussi de l'animal qui a fourni le lait. A ce sujet le professeur *Johnstone* a fait les observations suivantes :

Les fromages de lait de brebis et de Toscane, de Naples et du Languedoc, et ceux fabriqués avec le lait de chèvre au

Mont-Dore et ailleurs, sont renommés pour des qualités qui font défaut aux fromages préparés de la même manière avec le lait de vache.

Le lait de buffle, donne aussi des fromages possédant des qualités particulières. On le fabrique dans les environs de Naples. Les fromages à saveur forte de Lecca, et le célèbre fromage de Roquefort, sont préparés avec un mélange de lait de chèvre et de brebis. Celui du mont Cenis, se fait aussi avec les deux laits additionnés de lait de vache.

Il existe encore d'autres différences résultant de la proportion de crème qu'on laisse dans le lait ou que l'on y ajoute. Ainsi, quand on n'emploie que la crème, on obtient le fromage dit double-crème, qui doit être consommé peu de temps après sa préparation. Ou bien, si l'on ajoute la crème du lait de la veille au nouveau lait du matin, on obtient des fromages tels que le *Stilton* en Angleterre, et les excellents fromages de *Brie* si estimés en France. Si on n'emploie que le lait pur, on n'obtient que des fromages tels que le *Cheshire* ou *Chester*, le *Double-Gloucester*, le *Cheddar*, le *Wiltshire* et le *Dunlop*, fromages estimés de la Grande-Bretagne.

Si la crème a été séparée du lait de la veille et que l'on ajoute le lait écrémé à celui du lendemain, on obtient des fromages comme le *Single-Gloucester*.

Si l'on n'a écrémé qu'une seule fois, on obtient des fromages de lait écrémé dont les meilleures sortes sont les fromages hollandais de *Leyde*, tandis que si l'on écrème le lait deux fois, on obtient les fromages plus pauvres de *Frise* et de *Proningue*.

Si on a écrémé le lait pendant trois ou quatre jours, on obtient les fromages durs et cornés d'*Essex* et de *Sussex*, qui ne peuvent être brisés qu'avec l'aide d'une hache.

Dans la fabrication de différentes variétés de fromage, on mélange des substances végétales au lait caillé. Une décoction verte de deux parties de sauge, une de souci et un peu de persil, s'emploie pour donner la couleur propre au fromage vert de *Wiltshire*.

On divise aussi et plus généralement les fromages en *Fromages cuits* et *Fromages crus*. Dans la première catégorie, se trouvent les fromages de *Gruyère*, de *Parmesan*, de *Bresse*. La deuxième catégorie se subdivise en fromages crus à pâte ferme et en fromages mous salés.

Dans la première subdivision, on trouve le fromage d'*Auvergne*, de *Hollande*, de *Leyde*, de *Septmoncel*, de *Roquefort*, du *Luxembourg*, du *mont Cenis* et les fromages anglais de *Chester*, de *Gloucester*, de *Norfolk*, de *Stilton*, de *Wiltshire*, de *Suffolk*.

Dans la deuxième subdivision, on trouve les fromages de *Brie*, de *Langres*, de *Neufchatel*, de *Géromé* ou *Gérardmer*, ainsi que le *Livarot* et le *Camembert*; enfin les fromages crus comprennent encore les fromages à la crème.

On colore quelquefois, surtout en Angleterre, les fromages avec du rocou; on les a colorés aussi avec du minium, ce qui a donné lieu à des accidents plus ou moins graves. La substance toxique était attribuée à une falsification du rocou employé pour colorer le fromage. On reconnaît la présence du minium, dans le fromage au moyen du procédé indiqué à l'article *Bonbons*.

Cependant le fromage dans certaines circonstances, même quand il n'a pas été falsifié, subit spontanément des changements qui le rendent impropre à l'alimentation. D'ailleurs la plupart des fromages subissent cette légère altération à laquelle nous venons de faire allusion. C'est là, sans doute, la cause qui rend le fromage insupportable à tant de personnes, non parce qu'il est indigeste, mais parce que la matière particulière que le fromage contient, lorsqu'il est altéré, agit beaucoup plus sur certaines personnes que sur d'autres.

Voici la composition des fromages les plus connus, d'après *Boussingault* :

	Gruyère.	Fromage d'Anvergne.	Chester.	Glouces(er).	Fromage rond de Hollande.	Roquefort.	Brie.	Neufchatel.
Caséum et autres matières azotées	48,8	29,70	54,5	36,1	33,6	28,6	38,4	17,5
Beurre	14,6	28,1	14,7	25,5	23,2	26,4	20,0	15,1
Sel marin.	5,0	4,40	5,6	4,8	7,0	6,8	6,2	0,7
Eau.	31,6	37,8	25,2	33,6	36,2	38,2	35,4	66,7
Ammoniaque.	"	"	"	"	"	21,"	"	"
	100	100	100	100	100	121	100	100

Dans la fabrication du fromage, les phosphates terreux sont entraînés par le lait caillé, tandis que les sels solubles demeurent dans le petit lait. Le fromage ne contiendrait donc plus de chlorure de sodium; mais on lui en ajoute une quantité plus ou moins forte.

Les cendres contiennent de la chaux, un peu de magnésie,

de soude, de potasse, des traces de fer, de chlore, d'acide phosphorique, d'acide sulfurique.

Le fromage frais est très peu soluble dans l'eau ; mais, si on l'a conservé deux ou trois ans, il devient, surtout quand la matière grasse a été séparée au préalable, complètement soluble en formant une solution qui, comme le lait, se coagule par l'addition d'un acide.

La caséine, insoluble à l'état frais, retourne par l'action du temps à un état analogue à celui où elle se trouvait dans le lait. Dans les fromages anglais, hollandais, suisses, et dans les meilleures qualités de France, la caséine se retrouve inaltérée. L'odeur et la saveur sont dues à la décomposition du beurre ; les acides non volatils (acides butyrique, valériannique, caproïque et caprylique) sont mis en liberté et il y a formation de glycérine.

La saveur d'un fromage est d'autant plus piquante que la proportion des acides non volatils qui s'y trouvent est plus considérable. C'est dans le fromage de *Limbourg* qu'on rencontre la plus grande proportion d'acide valériannique ; c'est M. *Balard* qui a le premier découvert cet acide dans le roquefort.

La mauvaise odeur des sortes inférieures de fromage est due à certains produits fétides contenant du soufre, et formés par suite de la putréfaction ou de la décomposition de la caséine.

Les altérations que subit le beurre en devenant rance, ou qui se produisent dans le sucre de lait, se communiquent à la caséine et modifient sa composition et par suite sa valeur nutritive.

Les fromages sont attaqués au bout d'un certain temps par des acarus et des larves d'insectes. Des fabricants ont eu la mauvaise inspiration de laver leurs fromages avec une solution arsénicale, dans le but de les soustraire aux ravages des acarus. Il en est résulté des accidents très graves pour les consommateurs. Si on se trouvait en présence d'accidents semblables, il serait facile de retrouver l'arsenic en incinérant le fromage avec de l'acide sulfurique et en le soumettant ensuite à l'appareil de *Marsh*.

GALÈNE

Syn. anglais, Galena.

— allemand, Schwefelblei.

La galène ou sulfure de plomb constitue le principal minerai de ce métal ; elle cristallise en cubes ou cubo-octaèdres gris bleuâtres ; on la trouve dans les terrains de

transition, en Derbyshire et Northumberland. Sa dureté est 2, 5 et sa densité 7, 4.

La galène contient souvent un peu d'argent qui passe entièrement dans le plomb, on l'en sépare ensuite par le procédé Pattinson, cristallisation et coupellation.

Les autres substances plus généralement mêlées avec la galène sont le quartz, le sulfate de baryte le fer, les pyrites arsénicales et la blende (sulfure de zinc).

Les proportions de plomb et d'argent contenues dans la galène peuvent être déterminées par voie sèche ou par voie humide, mais ce dernier procédé donne rarement des résultats convenables, est plus ennuyeux et, si la quantité d'argent contenue dans le plomb est faible, ne permet pas d'en apprécier la quantité.

Détermination par voie sèche de la quantité de plomb contenu dans la galène. — Pour cette analyse l'opérateur doit être pourvu d'un bon fourneau que l'on chauffe au coke; lorsqu'il a atteint une température aussi élevée que possible, on plonge au milieu du coke un creuset conique en fer forgé. Le creuset (*fig 28*) généralement employé est très épais au fond. On doit pulvériser finement la galène qui, autrement, décrépiterait à la première impression de la chaleur. Lorsque le creuset est au rouge sombre, on y introduit environ 50 grammes de minerai; avant que cette galène ne soit en fusion, l'opérateur prend une tige de fer parfaitement propre, aplatie à une extrémité comme une spatule, et se sert de cette tige pour remuer doucement la masse afin d'en exposer toutes les parties au contact de l'air. Il faut avoir soin que la spatule ne soit pas portée au rouge, car, dans ce cas, une certaine quantité de



Fig. 28.

galène y adhérerait et du plomb serait réduit. Afin de prévenir cet accident, on retire de temps en temps la spatule pour lui permettre de refroidir si elle s'échauffe trop. Cette précaution cependant est presque superflue parce que le grillage est presque complet en une minute. Même lorsque la spatule n'a pas atteint une température trop élevée, on trouve une certaine quantité de plomb qui y adhère; on la détache assez facilement au moyen d'un couteau; tous ces fragments doivent être remis dans le creuset, que l'on couvre. On laisse la masse atteindre le rouge cerise et l'on y projette deux grandes cuillerées du flux décrit ci-dessous, puis l'on porte au blanc. Cette opération demande douze à quinze minutes.

On prend ensuite un petit morceau de bois vert, d'environ

2 centimètres de diamètre, et l'on s'en sert pour frotter les bords du creuset afin d'en séparer les parties de minéral qui y adhèrent et de les projeter dans la masse en fusion.

La scorie doit être alors légèrement agitée avec le morceau de bois vert pour précipiter les particules de plomb qu'elle pourrait retenir, on doit tenir le morceau de bois humide afin d'éviter que la scorie n'y adhère.

On couvre alors le creuset, on le laisse sur le feu encore deux minutes pendant lesquelles la masse fondue est maintenue liquide. Le creuset est alors retiré du feu au moyen d'une paire de pinces à creuset dont les branches sont horizontales et le contenu est versé dans une lingotière (*fig. 29*), en opérant de la façon suivante.

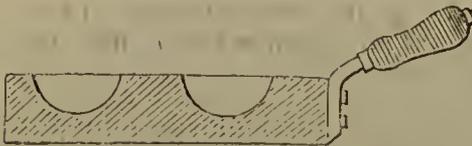


Fig. 29.

Le creuset est porté avec les pinces près de la lingotière. on l'incline légèrement et la scorie est soigneusement versée dans une des cavités de la lingotière jusqu'à ce que l'opéra-

teur commence à apercevoir le plomb fondu dans le creuset. Alors il ramasse soigneusement la scorie qui reste dans le creuset, l'agitant et l'exprimant successivement d'un côté et de l'autre jusqu'à ce qu'elle soit devenue assez ferme par refroidissement pour permettre au plomb fondu d'être versé séparément dans l'autre compartiment de la lingotière.

Pour être certain que la scorie versée dans la première cavité ne contient pas de plomb, on la reverse dans le creuset, en ayant soin de racler avec la spatule les parois de ce dernier; l'opérateur ajoute alors une demi-cuillerée de flux et le tout est replacé sur le feu. Lorsque la masse est parfaitement fondue, ce qui doit être fait aussi rapidement que possible, ce creuset est de nouveau nettoyé au moyen de la pièce de bois vert et le contenu est versé, scorie et reste, dans une des cavités disponibles. Le plomb se réunit au fond.

Lorsque la scorie contient une certaine quantité de plomb, comme elle se contracte en refroidissant, une portion du métal pourrait être projetée et perdue. On évite cet accident de la façon suivante : aussitôt la masse déversée dans la lingotière, on retourne cette dernière sans dessus dessous; le plomb mis en contact avec la paroi froide est solidifié immédiatement et, en retournant immédiatement la lingotière, il n'a pas le temps d'être rejeté par les scories dont il est, alors nettement séparé. Le petit bouton de plomb ainsi obtenu est aplati au marteau pour séparer la

scorie qui y adhère et est ajouté au plomb obtenu auparavant. La quantité totale de plomb est alors pesée.

Le flux employé est formé de trois parties de tartre brut, deux parties de nitre, une partie de borax et $1/2$ de spath-fluor.

Lorsque le minerai de plomb est réfractaire, une petite quantité de potasse, environ une cuillerée, doit être ajoutée par chaque dose de minerai, alors l'on peut éviter le grillage.

Dans cette expérience il faut une température très élevée, le creuset de fer peut alors servir plus longtemps, l'action du feu étant ainsi moins prolongée. De plus si la température était moins élevée, une grande quantité d'oxyde de fer se mêlant à la masse la rendrait infusible et l'opération serait manquée.

Pour estimer la quantité d'argent contenue dans le plomb, on prend un certain poids de ce dernier qu'on met dans une coupelle, laquelle est soumise à la coupellation ainsi qu'il est indiqué à l'article *Argent*. Le bouton métallique d'argent pur est détaché et pesé.

Essai de la galène par voie humide — On traite le minerai pulvérisé par l'acide nitrique concentré, on évapore à siccité avec un petit excès d'acide sulfurique, on traite le résidu par l'eau qui dissout tous les sulfates, sauf le sulfate de plomb.

La partie insoluble est recueillie et pesée. On la soumet à des digestions répétées avec l'acétate d'ammoniaque, on lave, sèche et pèse; la différence indique le poids de sulfate de plomb.

Le plomb peut être précipité de sa solution dans l'acétate d'ammoniaque par le sulfhydrate d'ammoniaque, et le sulfure de plomb peut être transformé en sulfate par les acides nitrique et sulfurique.

Méthode de Store. — On pèse 2 grammes ou plus du minerai réduit en poudre fine et on le met dans un vase à précipité avec une lame de zinc pur. On verse ensuite sur ce mélange 100 à 150 centimètres cubes d'acide chlorhydrique chaud et étendu (une partie d'acide du commerce et quatre parties d'eau), l'on couvre le vase avec une lame de verre. On laisse l'action s'opérer pendant vingt minutes environ, en agitant de temps en temps avec une baguette de verre. Lorsque le liquide s'est clarifié, on le verse sur un filtre sans plis sur lequel on a placé un peu de zinc métallique; on lave le plomb et le zinc dans le vase à précipité, aussi rapidement que possible, avec de l'eau chaude par décantation jusqu'à ce que le liquide du filtre cesse de donner une réaction acide au tournesol; on met ensuite le plomb dans un creuset de porcelaine taré.

Pour enlever les parties de plomb qui auraient pu rester adhérentes à la lame de zinc, on la frotte légèrement avec une baguette de verre, on lave ensuite le filtre dans une capsule, on enlève les fragments de zinc et on ajoute les parties de plomb ainsi obtenues au contenu du creuset, enfin on sèche le plomb à une chaleur modérée dans un courant de gaz et on pèse.

Si le minerai à analyser était souillé par une gangue insoluble siliceuse ou autre, on pourrait dissoudre le plomb métallique dans l'acide nitrique dilué, après avoir préalablement pesé, puis on réunirait et pèserait le résidu insoluble. Dans le cas de galène contenant de l'argent, de l'antimoine, du cuivre ou autres métaux précipitables par le zinc, la proportion de chaque métal doit être déterminée par un essai ou une analyse selon la méthode ordinaire après que le poids total des métaux précipités a été pris.

GARANCE

Syn. anglais, Madder.

— allemands, Krapp, Faerberræthe.

La garance est la racine d'une plante (*Rubia tinctorum*), elle se trouve dans le commerce sous divers aspect.

La *garance du Levant* se rencontre en morceau d'une couleur brune à l'extérieur et jaune orangée pâle à l'intérieur. C'est à cette espèce qu'appartiennent ordinairement les racines que l'on vend en Angleterre.

La *garance de Hollande* est aussi très recherchée. Les racines se rencontrent généralement pulvérisées : car on les mout pour en faciliter l'importation.

La *garance d'Avignon* ou *française* se trouve entière ou pulvérisée.

La *garance Mungeet* est une sorte importée des Indes orientales.

La garance est quelquefois appelée *Alizari*, nom qu'on donne à toute sorte de garance non pulvérisée.

La *garance robée* est une garance qui a été desséchée et pulvérisée, sans avoir été débarrassée de sa pellicule extérieure.

La garance pulvérisée, privée de sa pellicule extérieure, est appelée *grappe crops*.

D'après *Buchôlz* les parties constituantes de la garance sont les suivantes :

Matière colorante rouge résineuse.	1, 2
Matière colorante rouge extractive.	39, 0
Substance brune rougeâtre, soluble dans l'alcool.	1, 9
Matière extractive âcre.	0, 6
Substance gommeuse.	9, 0
Fibres ligneuses.	22, 5
Matière soluble dans la potasse.	4, 6
Sels de chaux, avec matières colorantes. .	1, 8
Eau.	12, 0
Déchet.	7, 4
Total.	100, 0

Selon M. Ed. Kœchlin, la garance à l'état frais est constitué par :

90,56 partie pulpeuse =	}	eau	75,42
		matière sèche	16,94
9,64 tissu ligneux =	}	eau.	4,96
		matière sèche	4,68
<hr/> 100,0			<hr/> 100,0

Le même chimiste dit que la garance pulvérisée et desséchée contient :

Matière soluble dans l'eau froide.	55, 0
— dans l'eau bouillante.	5, 0
— dans l'alcool.	1, 5
Tissu ligneux.	40, 5
	<hr/> 100, 0

Selon Chevreul 100 parties de garance du Levant ou de Turquie séchées à 100° donnent 9,8 de cendres.

100 parties de garance d'Alsace donnent 9,5 de cendres pulvérulentes.

100 parties d'un autre échantillon, également de la même provenance ont donné 12 p. 100 de cendres pulvérulentes.

100 parties d'un troisième échantillon de garance d'Alsace ont donné 15,5 de cendres pulvérulentes.

La garance est souvent falsifiée avec de la *brique pilée*, de l'*ocre rouge*, du *sable rouge* de l'*argile*, de la *seure de bois d'acajou*, de *campêche*, de *santal* et du *son*.

L'addition frauduleuse de brique pilée ou autres matières terreuses ou siliceuses à la garance peut être facilement reconnue en plaçant une portion de l'échantillon dans un large verre à précipité et en l'y agitant avec 100 ou 150 fois son poids d'eau. La garance reste en suspension dans le liquide ; on décante avec soin, on ajoute de nouvelle eau et on décante ainsi plusieurs fois ; on sépare de cette façon

la plus grande partie des matières terreuses. Il vaut mieux cependant incinérer un poids donné de la garance à essayer et comparer le poids des cendres ainsi obtenues avec celles que laisse la véritable garance quand on la soumet à la même opération.

Selon MM. *Girardin* et *Houlton Labillardière*, la garance pure, desséchée à 100° et dont on a enlevé l'épiderme et toutes les matières terreuses qui y adhèrent, laisse en moyenne 5 p. 100 de cendres. La garance de Provence, avec son épiderme donne 8,80 de cendres.

Il est plus difficile de déterminer la quantité de son ou de sciure et autres matières organiques de ce genre qui s'y trouve mélangé. Le meilleur moyen consiste à essayer le pouvoir tinctorial de l'échantillon suspect.

D'après *Robiquet* on peut opérer de la manière suivante :

On dessèche l'échantillon ou les échantillons à 100°; on prend 25 grammes de chacun et on les traite par 200 ou 250 grammes d'eau dont la température ne doit pas dépasser 20° centigrades : car autrement une partie de la matière colorante rouge serait dissoute. On laisse le tout en contact pendant environ vingt-quatre heures, puis on le jette sur un filtre, on lave la portion insoluble avec 200 ou 250 grammes d'eau froide, après quoi on la dessèche à une température de 100° et on la pèse.

On place alors une partie de la matière insoluble dans un petit ballon de verre avec 40 parties d'eau et 8 parties d'alun; on chauffe le tout et on porte à l'ébullition pendant un quart d'heure, puis on filtre la liqueur pendant qu'elle est encore bouillante. On lave de nouveau la portion insoluble, puis on précipite par l'acide sulfurique la liqueur filtrée provenant des divers échantillons. Le poids du précipité ainsi produit dans chaque liqueur représente la proportion de matière colorante contenue dans chacune d'elles.

Le procédé est basé sur l'insolubilité de l'alizarine dans l'eau froide, et sur sa solubilité complète dans une solution bouillante d'alun. M. *Chevreur* cependant affirme qu'une certaine portion ne se dissout pas.

Procédé Meillet. — On prend 20 litres d'eau chauffée à 60° dans laquelle on dissout 2 kilogrammes d'alun. On y ajoute 10 kilogrammes de garance; on porte le tout graduellement à l'ébullition qu'on maintient pendant une demi-heure; on jette alors la décoction sur un blanchet dans lequel on la presse fortement; après avoir répété trois fois cette opération, la garance est épuisée. Les produits des diverses filtrations sont mélangés ensemble et laissés au repos pendant un instant; on décante la portion claire et avant qu'elle ne

se soit complètement refroidie, on y verse 625 grammes d'acide sulfurique à 1,848, dilué avec deux fois son volume d'eau, en ayant soin d'agiter constamment la liqueur, pendant qu'on verse l'acide. Il se précipite d'épais flocons rougeâtres qui se déposent bientôt et la liqueur, de pourpre rouge qu'elle était, devient jaune grisâtre. On décante alors la liqueur surnageante et on lave plusieurs fois le résidu ; il reste une masse qui, lorsqu'elle a été desséchée à l'air, se présente sous forme d'écailles brillantes d'une couleur rouge brun ; c'est de l'alizarine, mais non tout à fait exempte d'impuretés. Pendant qu'il est encore humide, le précipité est chauffé avec une fois et demi son poids de carbonate de potasse dissous dans dix ou quinze fois son volume d'eau, le carbonate de potasse est alors saturé par l'acide sulfurique, qui produit un beau précipité rouge, formé d'après L. Meillet, par de l'alizarine pure

La garance d'Avignon soumise à ce traitement donne 2 à 2,5 p. 100 d'alizarine ; mais, dans de tels essais, il est nécessaire de comparer le résultat obtenu avec celui donné par des garances de même sorte et de même origine, connues pour être pures.

On peut aussi essayer la garance avec le colorimètre de Houton Labillardière (cet instrument est décrit à l'article *Indigo*). On opère comme il suit : On commence par dessécher complètement à 100° une certaine quantité de garance d'une qualité connue, et une même quantité de l'échantillon à essayer. Cela fait, on prend 25 grammes de chacune de ces deux sortes de garance et on les mêle soigneusement avec dix fois leur poids d'eau à 20° et on laisse sécher le tout pendant trois heures. On répète la même opération une seconde fois et on lave les résidus avec 10 grammes d'eau, puis on les dessèche de nouveau. La même méthode de poids indique le poids des matières gommeuses et autres contenus dans les échantillons respectifs. On introduit ensuite 5 grammes des deux échantillons de garance chacun dans un ballon de verre avec 40 grammes d'eau et 5 grammes d'alun très pur (voir *Alun*) ; on fait bouillir le tout un quart d'heure et on jette la décoction sur un filtre pendant qu'elle est encore bouillante. On lave le résidu avec 5 grammes d'eau. On répète cette opération trois fois et on mêle ensemble les trois décoctions de chaque échantillon. Au moyen du colorimètre il est alors facile d'apprécier la différence d'intensité entre la couleur des deux échantillons. Si 100 parties de la décoction mélangée de chaque échantillon sont introduites dans les tubes du colorimètre et qu'on ajoute de l'eau à celle qui possède la teinte la plus foncée, jusqu'à ce que cette teinte soit

amenée exactement au même degré d'intensité que l'autre, la graduation des tubes indiquera immédiatement les proportions suivant lesquelles ils diffèrent. Car le nombre de degrés sera en raison inverse de l'intensité de la couleur.

Comme la garance est souvent falsifiée avec de la poudre de bois de teinture, tels que le bois de campêche, le bois de Brésil, etc., on est obligé d'avoir recours en même temps à d'autres essais.

Ils consistent à teindre avec un poids donné de garance pulvérisée connue pour être de qualité supérieure, une certaine quantité de coton préparé avec différents mordants. Les morceaux de calicot employés pour l'essai doivent tous être de poids égaux et d'environ 15 à 18 centimètres carrés. On les teint avec des proportions croissantes de garance pulvérisée de 0,5 à 7^{gr},5. On construit ainsi avec chaque mordant une échelle d'intensité de couleurs, dont les degrés correspondent à un poids connue de garance prise pour type.

L'opération doit être faite avec soin et de la manière suivante. On prend un nombre convenable de flacons à large ouverture, et on les met dans un grand vase contenant de l'eau que l'on chauffe à 37 ou 38°. On introduit dans chacun des flacons 840 grammes d'eau distillée, un morceau de la pièce de calicot et la quantité de garance nécessaire. On place un thermomètre dans le grand vase, puis on chauffe avec soin, en évitant les variations de température et de telle façon qu'il s'écoule une heure et demie avant que le bain n'ait atteint 75°. On élève alors la température jusqu'à l'ébullition, que l'on maintient une demi-heure. On retire alors les échantillons de calicot, on les lave à l'eau froide et on les sèche.

Les morceaux desséchés de calicot sont divisés en deux parties égales; on en conserve une moitié à cet état et l'autre moitié est immergée pendant une demi-heure dans une solution de savon à 41° et consistant en 1,6 de savon blanc et 840 grammes d'eau; on retire ensuite le tissu, on le lave à l'eau froide et on le replace dans un bain de savon semblable au précédent, mais auquel on a ajouté 0,5 de chlorure d'étain. On laisse bouillir une demi-heure. On lave soigneusement le morceau de calicot, on le sèche et on le conserve à l'abri de la lumière. Après avoir préparé une échelle de couleur type, comme il a été dit ci-dessus, il suffit ensuite, pour déterminer la valeur d'un échantillon de garance, de teindre des morceaux de calicot provenant de la même pièce avec des poids connus de la garance à essayer. Sa valeur comparée à celle de la garance prise pour type est alors facilement déterminée.

lement en emplissant d'eau une éprouvette graduée (*fig. 50*), d'environ, 0^m,025 de diamètre, et, en la renversant sur la cuve à eau, elle reste complètement pleine, comme l'indique la figure ci-contre.

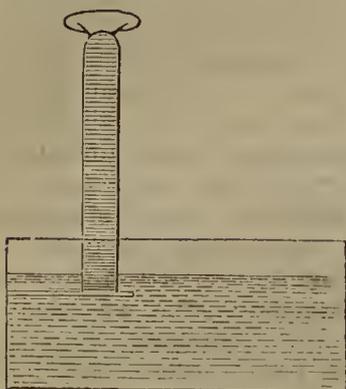


Fig. 30.

On fait alors passer le gaz à essayer dans l'éprouvette, jusqu'à ce qu'elle soit à moitié pleine, et on emplit l'autre moitié de gaz chlore pur, en ayant soin de mettre le mélange à l'abri de la lumière solaire. On laisse le tout au repos pendant vingt-quatre heures puis on observe la diminution de volume qui s'est produite. Cette diminution indiquera immédiatement, d'une façon

très approximative, la proportion du gaz oléfiant contenu dans le volume de gaz employé. Dans la pratique on détermine rapidement, la valeur ou le pouvoir éclairant d'un gaz en comparant les ombres projetées sur un écran, comme une feuille de papier blanc, par l'interposition d'un corps opaque entre une bougie ou toute autre flamme prise pour type et la flamme du gaz à essayer. L'expérience se fait de la manière suivante :

On fixe contre un mur, à l'aide d'épingles, une feuille de papier blanc bien unie et non glacée, et en face les deux lumières dont on veut comparer le pouvoir éclairant. Entre ces lumières et l'écran, et à une distance d'environ 8 centimètres de l'écran, on place une tige de fer de la grosseur du petit doigt, en ayant soin de disposer les lumières de telle sorte que les deux ombres projetées sur l'écran par la tige de fer soient contiguës. On a préalablement noirci la tige de fer en la maintenant quelques instants dans la flamme d'une chandelle. Si les deux ombres ne sont pas également foncées, on éloigne ou on approche l'une des deux lumières jusqu'à ce qu'étant placé derrière l'écran de papier les ombres paraissent avoir le même degré d'intensité. Cela étant, l'intensité des lumières étant en raison directe du carré de leur distance à l'écran, on connaît la relation qui existe entre leur pouvoir éclairant.

Supposons par exemple que la flamme du gaz placée à une distance de trois pieds de l'écran on trouve que la bougie doit être rapprochée de l'écran jusqu'à une distance de deux pieds pour obtenir deux ombres de même intensité, l'opérateur n'a alors qu'à élever le carré de ces nombres, la différence exprime la proportion.

$$3 \times 5 = 9; 2 \times 2 = 4.$$

Dans ce cas le pouvoir éclairant comparatif des deux flammes serait comme 4 : 9.

Dosage de l'air dans le gaz d'éclairage (Crookes's select methods in chemical analysis). — On place dans un flacon de Wolf à deux tubulures 10 parties en poids de sulfate anhydre de protoxyde de manganèse et 20 parties d'eau chaude pour les dissoudre; on ajoute immédiatement à ce mélange une solution de 10 parties de sel de seignette dans 60 parties d'eau. On mélange bien les liquides en agitant fortement le flacon, on ajoute ensuite une solution de potasse caustique, en quantité suffisante pour rendre le liquide tout à fait clair. Aussitôt après, on adapte, dans les deux ouvertures du flacon, des bouchons traversés par des tubes de verre, joignant exactement; le flacon doit être entièrement rempli par le mélange des liquides ci-dessus.

Un des deux tubes de verre (le tube adducteur du gaz à essayer) ne doit plonger que très peu au-dessous du niveau du liquide; le tube abducteur ne doit arriver qu'au milieu du bouchon. On fait passer à travers le liquide un courant de gaz très lent, qu'on maintient pendant un quart d'heure au moins et une heure au plus. Si le gaz est complètement privé d'air atmosphérique, le liquide restera tout à fait clair dans le flacon; s'il s'y trouve seulement des traces d'air, le liquide se colorera légèrement, avec une plus grande proportion d'air, se colorera tout d'abord en brun, puis en noir intense. Comme ces changements de couleur sont dus à l'oxydation du manganèse, il est évident qu'on doit avoir grand soin d'éviter la présence ou l'accès de l'air; le liquide dans le flacon de Wolf doit atteindre les bouchons.

Dosage de la quantité totale du soufre dans le gaz de l'éclairage. — Le Dr *Letheby* emploie la méthode facile que voici. Elle consiste à effectuer la combustion du gaz dans une atmosphère fortement ammoniacale, de façon que l'acide sulfureux soit fixé par l'ammoniaque dès qu'il se forme, et à condenser le sulfite d'ammoniaque. On opère de la manière suivante.

Le gaz après avoir passé dans le *compteur* passe à travers un flacon rempli de pierre ponce humectée d'acide sulfurique dilué. Le tube adducteur ne dépasse que de 2 à 3 centimètres le bouchon, tandis que le tube abducteur se rend jusqu'au fond du flacon. Le gaz est obligé de traverser le flacon de haut en bas. Cette disposition empêche toute accumulation du sel formé autour du tube adducteur. Au lieu d'un flacon on peut se servir d'un tube de 6 pouces de long et de 1 pouce et demi de diamètre et tiré à chaque extré-

mité ; on le remplit de pierre ponce humectée d'acide sulfureux on le place horizontalement et on fait passer le gaz.

Le gaz ainsi débarrassé de l'ammoniaque qu'il peut contenir, est brûlé à raison de quinze litres par heure dans un bec de *Leslie* placé au-dessous d'un long tube en entonnoir. Ce tube communique à l'une des extrémités avec un grand cylindre de verre, semblable à ceux employés dans les machines électriques (machine électrique de *Nairne*), l'autre extrémité du cylindre est munie d'un tube de verre d'environ 1^m,30 de long adapté de telle manière que tous les produits de la combustion condensés retombent dans le grand cylindre.

Voici maintenant le procédé employé pour fournir de l'ammoniaque au brûleur. On place immédiatement au-dessous du bec un flacon à large ouverture rempli d'ammoniaque liquide très concentrée ; le goulot de ce flacon est recouvert d'un entonnoir renversé et muni d'un tube court et mince. Ce tube passe à travers le centre du brûleur de telle sorte que son extrémité dépasse d'environ 5 centimètres la partie supérieure de la flamme. L'aspiration produite dans l'appareil, quand le bec est allumé, est suffisante pour évaporer l'ammoniaque du flacon ; cette ammoniaque se rend dans le tube en entonnoir placé à environ 5 centimètres au-dessus de la flamme. Il se fait alors une combinaison immédiate entre l'ammoniaque et les produits sulfurés de la combustion du gaz, et le sulfite d'ammoniaque qui en résulte se condense avec l'eau qui se forme dans le grand cylindre. Après avoir décanté la solution et lavé le cylindre et les tubes, le sulfite est converti en sulfate d'ammoniaque et l'acide sulfurique dosé à l'état de sulfate de baryte d'après le procédé ordinaire.

Avec cet appareil il y a deux précautions à prendre.

1° Brûler le gaz très lentement.

2° Entretenir un dégagement constant de gaz ammoniac.

Cette dernière condition est de la plus haute importance.

M. *Valentin* fait observer que lorsqu'un mélange de gaz d'éclairage et d'air passe sur une éponge de platine, puis sur une couche de chaux sodée, toute trace de soufre est absorbé.

Essai d'un charbon au point de vue de la production du gaz de l'éclairage (Crookes's select methods in chemical analysis).—

On prend 5 grammes de charbon en petits morceaux afin qu'il puisse être facilement introduit dans un tube à combustion un peu large ; ce tube est étiré à son extrémité ouverte (après introduction préalable du charbon), de façon à former un tube étroit que l'on recourbe à angle droit. On place l'extrémité étirée dans un tube de verre plus

large, passant exactement dans un bouchon assujéti dans le col d'un flacon à ouverture assez large servant à condenser le goudron (le barillet des usines à gaz), le bouchon dont il est parlé plus haut est percé d'une autre ouverture dans laquelle est fixé un tube de verre qui conduit le gaz, d'abord à travers un flacon contenant du chlorure de calcium, puis à travers un tube à boules de *Liebig*, contenant une solution de potasse caustique, dans laquelle se trouve dissous de l'oxyde de plomb. Ensuite se trouve un autre tube rempli en partie de potasse caustique et en partie de chlorure de calcium; de ce tube part un autre tube pour le dégagement du gaz qui se rend à une éprouvette graduée, placée sur la platine d'une machine pneumatique, faisant fonction de récipient à gaz. Avant de chauffer le tube contenant le charbon, on pèse toutes les parties de l'appareil avec soin, qui sont reliées entre elles au moyen de tubes en caoutchouc. On règle avec beaucoup de soin la combustion de façon à éviter la rupture du tube et, lorsqu'elle est achevée on disjoint les différentes pièces de l'appareil et on les pèse de nouveau. Le tube à combustion a été pesé avec le charbon après avoir été étiré à son extrémité ouverte, on le pèse avec le coke à la fin de la combustion lorsqu'il est refroidi. On obtient ainsi le poids du goudron, de l'eau ammoniacale, de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré (sous forme de sulfure de plomb). On mesure le gaz en immergeant l'éprouvette dans l'eau de façon à ce que le liquide soit au même niveau à l'intérieur et à l'extérieur de l'éprouvette. On vide le tube à boules de *Liebig* dans un verre à expérience, et on sépare le sulfure de plomb par filtration. On le lave soigneusement, on le dessèche à 100° et on le pèse. Du poids du sulfure de plomb on déduit le poids de l'hydrogène sulfuré.

Ce procédé, dû au Dr *Richardson* de Newcastle-on-Tyne, donne, d'après lui, des résultats, très exacts, et est fort commode pour établir quelle quantité de gaz donnerait une tonne de charbon à analyser.

GOMME ADRAGANTE

Syn. anglais, Gum tragacanth.

— allemand, Traganth, tragant.

La gomme adragante est fournie par divers *Astragalus* entre autres par l'*Astragalus verus* et par l'*astragalus creticus*. On la rencontre en plaques minces, aplaties, opaques, blanches ou jaunâtres, ou en filets, ou bien encore en morceaux amorphes, inodores et sans saveur.

Cette gomme possède à peu près les mêmes propriétés que la gomme arabique ou du Sénégal; mais elle est en partie insoluble dans l'eau froide, quoique entièrement soluble dans l'eau bouillante. 1 partie de gomme adragante forme un mucilage aussi épais que 25 parties de gomme arabique.

La gomme adragante peut difficilement être fraudée lorsqu'elle est en plaques ou en filets; mais lorsqu'elle est en poudre, elle est souvent mélangée d'autres poudres d'un prix inférieur et surtout de poudres de gomme du Sénégal.

M. *Planche* a indiqué le procédé suivant pour découvrir cette fraude. On fait un mélange avec la gomme suspecte et on y ajoute quelques gouttes de teinture alcoolique de gayac, en ayant soin d'agiter le tout pendant un certain temps. Si la gomme à essayer contient de la gomme arabique, le mélange, au bout de quelques minutes, prend une belle couleur bleue, tandis qu'il ne change pas de couleur si la gomme adragante est pure. On peut ainsi reconnaître 1/20 de gomme arabique.

On remarquera qu'on ne doit employer que 4 ou 5 gouttes de teinture de gayac pour 6 à 7 grammes de mucilage et que, lorsque la proportion de gomme arabique est très faible, il se passe souvent trois ou quatre heures avant que le changement de couleur ne se produise.

Si on verse de l'alcool rectifié dans un mucilage clair et filtré de gomme adragante, il ne se produit que quelques flocons qui nagent dans la liqueur, mais qui ne troublent pas sa transparence, tandis que, s'il contient de la gomme arabique, il se produit un précipité ou le liquide devient opalescent, selon la proportion de gomme arabique qu'il contient.

GOMME ARABIQUE

Syn. anglais, Gum arabic.

— allemand, Arabische gummi.

La gomme arabique exsude de diverses espèces d'acacias en Egypte et en Arabie; la meilleure provient de l'*Acacia arabica* et surtout de l'*Acacia vereck*. On la trouve en morceaux arrondis de forme irrégulière, durs, brillants, demi-transparents, incolore ou d'une couleur légèrement jaunâtre ou brunâtre due à la présence de matières étrangères. La gomme arabique est inodore et possède une légère saveur mucilagineuse. Quand elle est pure elle est entièrement soluble dans l'eau. Sa densité varie de 1,51 à 1,48 ou 1,515. A l'état sec, la gomme arabique retient encore 17 p. 100 d'eau qu'on peut éliminer en la pulvérisant et en exposant

sa poudre pendant assez longtemps à une température de 100°.

La gomme arabique est souvent mélangée de gomme du Sénégal qui possède les mêmes qualités et presque le même aspect; mais, comme la gomme arabique coûte toujours un peu plus cher, on lui mélange des morceaux de gomme du Sénégal choisis, c'est-à-dire ceux qui sont petits, d'une couleur peu foncée, secs, faciles à briser, en un mot ceux qui ressemblent le plus à la gomme arabique. On lui mélange aussi quelquefois la gomme du cerisier commun. Les moyens de découvrir cette fraude sont donnés à l'article *Gomme du Sénégal*.

La gomme arabique est souvent vendue pulvérisée. Sous cette forme c'est une poudre blanche fréquemment mélangée d'amidon ou de farine et dans laquelle la gomme arabique est généralement remplacée en totalité par la gomme du Sénégal, ou en partie par de la poudre de gomme de cerisier. On découvre très facilement la présence de l'amidon ou de la farine, en mettant une petite quantité de la gomme suspecte dans l'eau froide et en agitant le tout pendant un certain temps; la gomme se dissout rapidement, tandis que l'amidon ou la farine tombent au fond du vase.

On peut aussi reconnaître la présence de l'amidon ou de la farine, en faisant bouillir une petite quantité de gomme suspecte dans de l'eau; lorsque le mucilage est complètement refroidi, on l'essaye avec de la teinture d'iode qui communique aussitôt à la masse une couleur bleue intense, si la gomme contient de l'amidon ou de la fécule.

GOMME DU SÉNÉGAL

Syn. anglais, Gum Sénégal.

— allemand, Sénégalisches Gummi.

La gomme du Sénégal est produite par diverses espèces d'*acacias* parmi lesquels l'*Acacia adansonii* et l'*Acacia verech*. Cette gomme possède les mêmes propriétés que la gomme arabique; la seule différence qui existe entre elles est que la gomme du Sénégal est en masses plus volumineuses, d'une couleur plus foncée, très dure et à cassure vitreuse; les morceaux sont souvent recouverts de sable à la surface; on l'enlève facilement par des lavages à l'eau et en les séchant immédiatement.

La gomme du Sénégal est souvent, comme la gomme arabique mélangée, de gomme de cerisier; mais cette dernière est généralement en masses irrégulières, de couleur brun foncé, difficiles à briser, et, quand on les jette dans l'eau,

ils se gonflent et se séparent en grumeaux gélatineux insolubles. Si on filtre la solution, on voit que la liqueur filtrée n'en contient qu'une petite proportion.

Quand la gomme du Sénégal est pulvérisée, on reconnaît la présence de la gomme de cerisier à ce que le mucilage que la poudre forme avec l'eau, au lieu d'être homogène et sirupeux, est plus ou moins mélangé de grumeaux gélatineux.

GOMME LAQUE

Syn. anglais, Shellac.

— allemand, Stangelack.

La gomme laque est une substance obtenue des incrustations faites par un insecte hémiptère (*Coccus lacca*), analogue à la cochenille, sur les branches de plusieurs arbres de l'Inde, qui sont entre autres, les *Ficus religiosa* et *indica*. Les insectes femelles se réunissent en grand nombre à l'extrémité des jeunes branches; elles se soudent entre elles au moyen d'une matière résineuse qui forme des sortes de cellules où se trouve généralement l'insecte tout entier.

C'est à la présence de ce dernier que la laque, par un traitement convenable doit sa couleur rouge, presque aussi brillante sinon davantage que celle de la cochenille et plus durable.

La gomme laque contenant des fragments de branches et d'autres détritrus est appelée *stick-lac*, ou gomme laque en bâtons. Quand on l'a conservée à l'abri de la lumière, elle est demi-transparente.

On en retire la matière colorante en la réduisant en poudre grossière qui, après un traitement par l'eau, constitue la *sed-lac* ou laque en grains du commerce. La gomme laque en écailles ou *shellac* est obtenue de la manière suivante. La laque en grains ou en bâtons préalablement réduite en poudre grossière, est mélangée avec environ 10 p. 100 d'une résine de l'Inde appelée *dammar*, mais plus fréquemment avec de la résine jaune commune envoyée d'Angleterre aux Indes, puis on place le mélange dans un petit sac de calicot d'environ 5 centimètres de diamètre et de 60 à 75 centimètres de longueur. Le sac est maintenu au-dessus d'un feu de charbon, et dès que le contenu s'est suffisamment ramolli, on tord le sac : la gomme filtrant à travers le tissu du calicot est enlevée avec la lame d'un long couteau. Pendant qu'elle est encore chaude et molle, on en débarrasse le couteau en le frottant contre un bâtonnet de bois; la laque adhère et on l'en sépare ensuite. Ce produit constitue la gomme laque en écailles ou en plaques. On voit générale-

ment sur un des côtés l'empreinte de la tige sur laquelle elle a été aplatie.

La laque est enfermée aux Indes dans de fortes caisses de bois, mais, pendant le voyage en Angleterre, la température dans l'intérieur du vaisseau est souvent suffisante pour ramollir les morceaux qui adhèrent alors entre eux, de façon à convertir le contenu d'une caisse en une seule masse solide. La laque qui est ainsi agglomérée et connue sous le nom de *lump-lac*, ou laque en morceaux. La qualité et l'utilité de la laque n'en sont ni détériorées ni amoindries en aucune façon, quoique la valeur commerciale de cette laque soit singulièrement dépréciée, quelquefois à un degré considérable.

La laque en écailles (*shellac*) minces, transparentes et de couleur orange, est la meilleure; la qualité qui vient ensuite et qui est presque aussi estimée est le *ruby-shellac*, laque rouge; puis vient le *liver-shellac* ainsi appelé à cause de sa couleur brune. Le ruby-shellac est beaucoup plus dur que les autres et contient beaucoup moins de dammar ou de résine, il donne par conséquent un verni plus dur et d'une couleur d'acajou. Le shellac orangé contient une grande portion de dammar et fond presque comme de la cire.

Quand le shellac présente une cassure terne et avec des bords déchirés, c'est que la proportion de résine était trop forte. Le bon shellac, lorsqu'on le brise, doit rendre un son clair et les bords doivent avoir une apparence unie et cornée comme de la colle forte. Quand on verse d'une main dans l'autre ou qu'on remet dans la caisse une poignée de shellac, le bruit produit doit être clair et sec. L'épaisseur plus ou moins considérable du shellac n'est pas un caractère important: cependant le shellac orangé, à cause de sa plus grande fluidité, est généralement en plaques excessivement minces, et le meilleur ruby-shellac est en morceaux arrondis de 6 centimètres environ de diamètre et est alors connu sous le nom de *button-shellac*, shellac en boutons, laque en boutons. Le liver-shellac est en plaques plus épaisses que le shellac orangé et plus mince que le button-shellac. La gomme laque (exception faites des impuretés, telles que des fragments de branches et d'insectes) doit se dissoudre complètement dans l'alcool, dans le pétrole et dans la soude caustique. Ces caractères sont d'une grande importance, car la laque en bâtons et plus spécialement la laque en grains sont souvent falsifiées à un degré incroyable.

HUILE DE CAJEPUT

Syn. anglais, Cajeput oil.
— allemand, Cajeputoel.

L'huile de cajeput est une huile essentielle ou volatile, extraite par distillation des feuilles sèches du cajeput (*Melaleuca leucadendron*) (*Myrtacées*), qui croit à Amboyne, Bornéo et autres îles d'Orient. Elle est d'une couleur verte, transparente, très fluide, plus légère que l'eau, très volatile. Elle possède une odeur forte, analogue à celle d'un mélange de camphre et d'essence de térébenthine ou plutôt de camphre et de cardamome. Elle possède une saveur piquante et fraîche assez semblable à celle de la menthe.

L'essence de cajeput est soluble dans l'alcool ; sa densité varie de 0,89 à 0,95 ; elle bout à 175°.

La coloration verte est souvent due à la présence d'oxyde de cuivre provenant des vases de cuivre dans lesquels on l'expédie généralement. Mais cette coloration ne paraît pas complètement due à cette substance : car, d'après *Lever*, l'huile de cajeput verte est composée de deux huiles qui peuvent être isolées par distillation ; d'abord les 7/8 de l'huile sur laquelle on opère distillent et passent incolores, la densité est 0,897, puis il passe alors, mais beaucoup plus lentement, une huile verte d'une densité de 0,920, d'une odeur plus faible et d'une saveur plus âcre.

La présence du *cuivre* est facilement décélée dans l'huile de cajeput en y versant un peu d'acide chlorhydrique très dilué. On agite, on décante l'huile et on verse une solution de ferrocyanure de potassium dans la liqueur qui reste ; celle-ci prend une coloration rouge ou brun rougeâtre due à un précipité de ferrocyanure de cuivre.

La présence du cuivre peut aussi être reconnue en immergeant une barre de fer poli dans la liqueur traitée comme il est dit ci-dessus. S'il y a du cuivre, il se formera un dépôt de cuivre métallique sur la barre de fer.

L'huile de cajeput est souvent falsifiée avec des *essences* de térébenthine de romarin ou de *sabine*, additionnées de camphre et colorées avec de la teinture de millefeuilles ou de la chlorophylle. Quand elle est pure, elle se dissout complètement dans l'alcool et brûle sans résidu.

« On a donné aussi quelquefois comme de l'essence de cajeput un mélange artificiel obtenu par la distillation d'huile de romarin, de lavande et de térébenthine sur les cardamomes et le camphre coloré soit par la chlorophylle, soit par l'oxyde de cuivre. Un pareil produit est facile à reconnaître par l'addition de l'iode, qui produit avec la plu-

part de ces essences une vive réaction et même une explosion, tandis qu'elle n'exerce qu'une action très lente et fort tranquille sur l'huile pure. » (*Planchon.*)

HUILE DE RICIN

Syn. anglais, Castor oil.

— allemand, Ricinusöl.

L'huile de ricin ou de palma-christi est retirée des semences du *Ricinus communis*, plante de la famille des Euphorbiacées, soit par simple expression, soit par expression après ébullition préalable.

Dans le premier cas, l'huile ainsi obtenue est dite à froid et d'une qualité bien supérieure, car elle est plus douce et moins sujette à rancir. L'huile de ricin obtenue à froid est presque incolore, douée d'une faible odeur et d'une saveur fade; elle est plus visqueuse que toutes les autres huiles et soluble en toute proportion dans l'alcool rectifié.

Autrefois l'huile de ricin était très souvent falsifiée avec des huiles fixes; cette fraude cependant, grâce au bon marché de cette substance, doit-être maintenant très rare. En tout cas on peut facilement la découvrir, toutes les huiles fixes étant insolubles dans l'alcool pur, qui dissout rapidement l'huile de ricin. On peut ainsi immédiatement estimer la proportion d'impureté.

On opère en versant une certaine quantité d'huile à examiner dans un tube gradué et en y ajoutant six à huit fois son volume d'alcool rectifié. On agite le tout soigneusement et on laisse reposer. L'alcool ayant dissous l'huile de ricin laisse l'huile fixe intacte, et on peut en estimer aussitôt, la quantité au moyen des divisions du tube gradué. Il est absolument nécessaire que l'alcool employé soit bien rectifié; sa densité ne doit pas dépasser 0,828.

Quand l'huile de ricin a été obtenue en faisant bouillir préalablement les semences dans l'eau, au lieu d'être presque incolore, elle a une couleur brunâtre; cette teinte appartient du reste à l'huile devenue rance, quel que soit son mode de préparation.

On peut faire disparaître, dit-on, la rancidité en ajoutant un peu de magnésie calcinée et en faisant bouillir un quart d'heure environ avec de l'eau.

HUILES

Syn. anglais, Oils.
— allemand, Oel.

Les huiles sont des produits naturels que l'on trouve dans les règnes animal et végétal ; on les prépare généralement par expression. Il y a deux sortes d'huiles : 1^o les *huiles fixes*, 2^o les *huiles volatiles ou essentielles*.

1^o *Huiles fixes*. — Ce sont des huiles qui, comme leur nom l'indique, ne se volatilisent pas sensiblement à la température ordinaire et ne distillent pas à 100°. Ces huiles n'ont qu'une faible odeur, analogue à celle des substances dont elles ont été retirées, et sont presque sans saveur, du moins quand elles sont récemment préparées. Leur densité est moindre que celle de l'eau, et varie entre 0,915 et 0,956. Elles produisent sur le papier une tache permanente qui le rend translucide et ne disparaît pas par la chaleur.

Les *huiles volatiles ou essentielles* diffèrent complètement des précédentes par leurs propriétés et leur composition. Quand on les distille avec de l'eau elles passent à 100°, quand on les distille seules elles passent environ à 150° ou au-dessous. Elles possèdent une saveur caustique, chaude et âcre et une odeur aromatique. Leur densité varie entre 0,847 et 1,096.

Huiles fixes et grasses. — Ce sont des substances d'un emploi indispensable dans l'économie domestique ; elles servent principalement dans l'alimentation, la fabrication des savons, l'éclairage et la peinture. Les *grasses* ne sont pas des combinaisons chimiques homogènes, mais des mélanges tels que pris séparément ils ont toutes les propriétés des grasses elles-mêmes. Par congélation à basse température et pression de la masse concrète, la grasse se sépare en deux parties une liquide, l'autre solide. La première est formée d'*oléine* et la dernière de *stéarine* ou de *margarine* ou bien d'un mélange de ces deux substances. En pressant la grasse entre des plis de papier buvard ou dans des sacs de toile, on obtient une séparation presque complète de l'oléine, la stéarine et la margarine restent à l'état solide.

Les huiles sont parfaitement neutres, insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther et très peu dans l'alcool, à l'exception toutefois des huiles de ricin et de croton Tigliuni. On les divise en huiles *non siccatives* et en huiles *siccatives*, ces dernières exposées à l'air s'épaississent et finissent par se solidifier complètement.

NOMS.	PLANTES FOURNISSANT L'HUILE.	DENSITÉ
Huile d'olive.	Olea Europæ.	0,9176
— de navette.	Brassica campestris et Napus.	0,9136
— de colza.	Brassica campestris oleifera.	0,9136
— de navette d'été.	Brassica præcox.	0,9390
Huile d'amandes.	Amygdalus communis.	0,9180
— de noix de coco.	Cocos nucifera.	0,9250
Huile de palme.	Cocos butyracea vel Avoira elais.	0,9680
— de sésame.	Sesamum orientale.	
— de semences de Ben.	Guilandina mohringa.	
Huile de faine.	Fagus silvatica.	0,9225
— de moutarde.	Synapis nigra et arvensis.	0,9160
— de noyaux de prunes.	Prunus domestica.	0,9127
Beurre de cacao.	Theobroma cacao.	0,8920
Huile de laurier.	Laurus nobilis.	"
— d'arachides.	Arachis hypogea.	0,9242
— de radis.	Vateria Indica.	0,9260
— de noyaux de cerises.	Raphanus sativus oleifera.	0,9189
Huile de pépins de pommes.	Pyrus cerasus.	0,9237
Huile de fusains.	Prunus malus.	
— de bois de cornouiller.	Euonymus Europæus.	0,9387
Souchet comestible.	Cornus sanguinea.	
Huile de jusquiame.	Cyperus esculenta.	0,9180
— de marrons.	Hyoscyamus niger.	0,9130
	Æsculus Hippocastanus.	0,9270

Huiles siccatives. — Ces huiles diffèrent de celles énumérées ci-dessus, par leur propriété de se convertir graduellement en masses solides par l'exposition à l'air et aussi parce qu'elles ne se solidifient pas au contact de l'acide nitreux ou du protonitrate de mercure. Leur principal emploi est la préparation des vernis et couleurs pour la peinture ; plus elles se dessèchent rapidement à l'air et meilleures elles sont pour ces usages. On peut augmenter beaucoup leurs propriétés siccatives, en les chauffant avec environ 7 ou 8 p. 100 de leur poids de litharge, qui, employée dans cette proportion, se dissout en grande partie dans l'huile.

NOMS.	PLANTES FOURNISSANT L'HUILE.	DENSITÉ
Huile de lin.	Linum usitatissimum et perenne.	0,9347
— de noix.	Corylus avollana et Juglans regia.	0,9220

NOMS.	PLANTES FOURNISSANT L'HUILE.	DENSITÉ
Huile de pavot (d'œillette).	Papaver somniferum.	0,9243
Huile de chénevis.	Cannabis sativa.	0,9276
— de ricin.	Ricinus communis.	0,9611
— de pépins de raisin.	Vitis vinifera.	0,9202
Huile de concombre	Cucurbita Pepo et Mepepo.	0,9231
Huile de tournesol.	Helianthus annuus et perennis.	0,9262
— de semences de tabac.	Nicotiana Tabacum et rustica.	0,9232
Julienne des jardins.	Hesperis matronalis.	0,9281
Huile de cameline.	Myagrum sativa.	0,9252
— de gaude.	Reseda luteola.	0,9258
— de cresson alénois.	Lepidium sativum.	0,9240
Huile de semences de belladone.	Atropa belladonna.	0,9500
Huile de semences de coton.	Gossypium barbadense.	
Huile de semences de pin.	Pinus abies.	

Selon M. *Heydenreich* de Strasbourg, la pureté des huiles fixes du commerce, peut être approximativement déterminée ainsi que l'addition des huiles de prix inférieur.

On opère de la manière suivante :

1° *En observant l'odeur particulière de l'huile lorsqu'on la chauffe doucement.* — Dans ce but on verse quelques gouttes de l'huile à essayer dans une petite capsule de porcelaine ou de platine qu'on chauffe à l'aide d'une lampe à alcool. L'odeur qui se dégage rappelle immédiatement celle de la plante ou de l'animal qui a produit l'huile. Ce caractère distinctif a encore plus de valeur quand on l'applique en même temps à de l'huile pure, et fournit par comparaison des indications exactes sur la présence de l'huile de lin, de baleine, de navette dans n'importe quel mélange.

M. *Penot* fait observer cependant que l'odeur de l'huile n'est pas toujours un caractère sûr, puisque une huile provenant du même fruit n'a pas toujours la même odeur. C'est surtout le cas avec l'huile d'olive dont l'odeur diffère selon les lieux où elle a été récoltée. Il en est de même avec les autres huiles selon qu'elles ont été exprimées à froid ou à l'aide de la chaleur.

2° *Par l'action de l'acide sulfurique concentré.* — En mélangeant une petite quantité d'acide sulfurique concentré avec de l'huile, dans la proportion de 1 ou 2 parties d'acide pour 100 d'huile, il se produit immédiatement une ac-

tion très intense; la température augmente et le mélange se colore.

On place une soucoupe de verre incolore sur une feuille de papier blanc; on y verse 10 à 15 gouttes d'huile, puis on y ajoute une petite quantité d'acide sulfurique à 66° et de densité = 1,652. Il se produit bientôt, sans agiter, une coloration qui diffère selon l'huile employée.

Dans le cas de l'*huile de navette*, il se forme graduellement à une certaine distance de la goutte d'acide sulfurique, un anneau bleu verdâtre, tandis que vers le centre, où l'action est plus violente, on observe des stries d'un jaune brun.

L'*huile de moutarde noire*, obtenue par expression, prend également une teinte vert bleuâtre; mais la quantité d'huile, dans ce cas doit être augmentée de 25 à 30 gouttes.

L'huile de *baleine* ou de *morue*, présente un mouvement très particulier, commençant au centre et s'étendant vers la partie extérieure; on observe en même temps une coloration rouge qui augmente de plus en plus de vivacité pendant dix à quinze minutes; au bout de ce temps les bords prennent une teinte violette qui, dans l'espace de deux heures, se répand uniformément sur tout le mélange.

L'*huile d'olive* prend immédiatement une teinte jaune pâle qui devient ensuite vert jaunâtre.

Dans l'*huile d'œillette* et dans l'*huile d'amandes douces* la couleur se rapproche de celle du verdier, puis prend une teinte jaune terne.

Dans l'*huile de lin*, une goutte d'acide produit un beau réseau brun rouge foncé qui tourne graduellement au brun noir.

Avec l'huile de suif appelée dans le commerce *acide oléique*, on obtient une coloration brune qui, par l'agitation, devient brun foncé sale.

L'*huile de navette*, prend une coloration brune, uniforme, sans teinte rouge; et si au lieu d'une goutte d'acide on en ajoute 5 ou 6 et qu'on les mélange avec l'huile, toute la masse devient d'une couleur brun rouge pâle, terne, peu intense et ne restant verte que sur les bords.

En doublant ou en triplant la proportion d'*huile de moutarde noire*, on obtient une coloration semblable mais cependant un peu moins claire.

L'*huile de baleine*, prend instantanément, quand on l'agite, une vive coloration brun rouge qui finalement passe au brun foncé et au violet sans teinte verte; si on la mélange avec 5 ou 6 gouttes d'acide, la réaction est beaucoup plus intense et la couleur violette apparaît bien plus tôt.

L'*huile de dauphin* prend une coloration gris jaunâtre, si cependant on prend 30 gouttes d'huile au lieu de 10 il appa-

raît aussi une coloration se rapprochant légèrement du vert blanc, qu'une goutte d'acide ramène au gris. Par l'addition de 5 ou 6 gouttes d'acide, l'huile se colore en jaune orange vif.

Les huiles d'*olive*, d'*œillette* et d'*amandes douces*, prennent toutes une teinte jaune plus ou moins foncée ou grise; par l'addition d'une plus grande quantité d'acide, on rend l'action beaucoup plus violente.

Si on agite l'*huile de lin* avec une baguette de verre, il se forme une masse noire brunâtre et par l'addition de 5 ou 6 gouttes d'acide toute l'huile se prend en une masse résineuse, noire et persistante. Il est vrai que toutes les autres huiles également deviennent plastiques par l'addition de quantités plus ou moins grandes d'acide : mais aucune cependant au même degré et avec une coloration aussi noire que l'huile de lin.

L'huile retirée du suif prend une coloration foncée, brun sale, qui ne varie pas de teinte par l'addition d'une plus grande quantité d'acide.

Dans le commerce on rencontre souvent des huiles de bonne qualité mélangées avec une autre huile de qualité inférieure. Les huiles d'amandes, d'olive et de morue, ne seront jamais employées pour les falsifications, mais on se servira plutôt d'huile de cétacés, peut-être d'huile de lin et quelquefois d'huile d'œillette. Par conséquent, si par l'odeur on était porté à croire à une falsification, par exemple avec l'huile de cétacés, ce qui arrive le plus fréquemment, on placerait 10 à 15 gouttes d'huile de navette reconnue pour pure, puis à côté et séparément une même quantité d'huile de poisson et d'huile suspecte, puis on ajouterait à chacune d'elle une petite goutte d'acide sulfurique. D'après la coloration produite on juge de la pureté de l'huile et par la différence des teintes, depuis le rouge vif de l'huile de cétacés jusqu'au vert bleuâtre, on détermine l'importance de la falsification.

Lorsqu'on fait un essai, on doit observer avec beaucoup de soin le commencement de la réaction, avec plusieurs huiles placées les unes à côté des autres, car les couleurs au bout d'un quart d'heure sont moins distinctes, et le mélange doit être laissé au repos pour obtenir plus de certitude dans le premier essai. Dans un second essai, on agite avec une baguette de verre. Il est également nécessaire d'éviter l'emploi de plus d'une goutte d'acide pour dix gouttes d'huile, car autrement la réaction serait trop violente.

Si on soupçonne la présence de l'huile de lin dans l'huile de poisson, on découvrira cette fraude par une coloration rouge brunâtre un peu intense, si la masse est restée au

repos, et par une coloration noir brunâtre si on l'a agitée. La falsification de l'huile de navette par l'huile d'œillette est rare parce que cette dernière coûte généralement plus chère; quelquefois on trouve de l'huile de navette falsifiée avec de l'huile d'œillette. Dans ce cas la coloration produite est d'un vert bleuâtre très clair se rapprochant un peu du jaune, mais non d'une manière suffisante pour pouvoir en tirer une conclusion certaine sur la falsification. En pareil cas, le seul caractère pour le reconnaître est leur densité.

On a dit que l'huile de suif avait été mélangée plusieurs fois à l'huile de navette; mais outre la couleur brunâtre produite par l'acide sulfurique, l'odeur de suif, la couleur brune, la réaction acide, et enfin la faible densité de l'huile de suif sont autant de caractères tranchés qui permettent de découvrir immédiatement ce mélange. Au lieu de 10 à 15 gouttes d'huile M. Penot conseille d'en employer 20, etc.

M. Penot, dans un rapport sur les recherches précédentes de M. Heydenreich, rapport fait au nom du *Comité chimique de la Société industrielle de Mulhouse*, a formulé les remarques suivantes sur les trois moyens conseillés par M. Heydenreich pour découvrir la falsification des huiles.

1° Quant à ce qui conserve la découverte de la fraude par l'odeur d'une huile, on doit observer que la même huile, c'est-à-dire une huile provenant du même fruit, n'a pas toujours la même odeur. Cela arrive souvent avec l'huile d'olive, dont l'odeur diffère suivant les lieux où elle a été récoltée. Il en est de même avec les autres huiles, selon qu'elles ont été exposées, exprimées à froid ou à chaud.

2° Pour l'action de l'acide sulfurique, M. Penot conseille d'employer 20 gouttes d'huile qu'il place sur une capsule de porcelaine blanche. Il a trouvé également que chaque sorte différente d'huile donnait lieu à une réaction différente qui, cependant, ne concordent pas entièrement avec les résultats obtenus par M. Heydenreich. En outre, M. Penot employait une solution saturée de bichromate de potasse dans l'acide sulfurique, toujours dans la proportion de 1 pour 20 gouttes d'huile, qu'on agitait ensemble. Le tableau suivant montre la différence des actions produites par les deux réactifs sur vingt sortes d'huile différentes. Cependant il est nécessaire, pour plus de certitude, de comparer d'abord les effets de ces réactifs sur l'huile pure, quand on soupçonne n'importe quelle huile d'avoir été faussée, car il est difficile de se rappeler exactement les diverses colorations produites par les réactifs, et encore plus difficile d'en donner une définition compréhensible pour chacun. En parcourant ce tableau, continue, M. Penot,

on observera que la même huile ne donne pas dans toutes les circonstances des résultats exactement semblables avec le même réactif. Cela dépend du lieu de leur récolte, de leur âge et de la manière dont on les a exprimées. Cependant si on examine une huile quelconque, comparativement avec une huile parfaitement pure, la preuve de la fraude peut être rendue sinon certaine, du moins probable en notant la différence.

NOM DE L'HUILE.	ACIDE SULFURIQUE.		SOLUTION de bichromate de potasse.
	NON AGITÉ.	AGITÉ.	
Acide oléique ou huile de ricin.	Taches rougeâtres avec cercles rou- geâtres.	Brun rougeâtre. . . .	Brun rougeâtre.
Huile d'amandes douces.	Jaune verdier avec taches orangées.	Vert sale.	Petites masses jaunâtre.
Huile de cétaçés. . .	Petites masses rou- geâtres sur fond brun.	Lie de vin.	Petites masses rouge brunâtre sur fond brun
— de chènevis. . .	Petites masses bru- nes sur fond jaune.	Brun verdâtre. . . .	Petites masses jaunes sur fond vert.
— de navette. . .	Taches à peine per- ceptibles.	Vert.	Petites masses jaunes sur un fond coloré en vert par le chrome.
— de foie de pois- son.	Rouge foncé.	Rouge foncé.	Rouge foncé.
Lin du Haut-Rhin. .	Brun rougeâtre fon- cé.	Petites masses noi- res sur fond gris.	Petites masses brunes sur un fond presque incol- ore.
— de Paris.	Brun rougeâtre moins foncé.	Grumeaux bruns sur fond vert.	Petites masses brunes sur un fond coloré en vert par le chrome.
Madia sativa.	Brun rougeâtre clair sous une mince pellicule se rap- prochant du gris.	Vert olive.	Petites masses brunes clair sur un fond vert olive.
Huile de navette d'un an exprimée à une température un peu plus élevée provenant d'une autre fabrique.	Vert.	Vert bleuâtre.	Petites masses jaunes sur un fond vert de chrome.
Huile de navette d'un an exprimée à une température un peu plus élevée provenant d'une autre fabrique.	Vert.	Vert bleuâtre.	Petites masses jaunes plus nombreuses sur un fond vert sale.
Huile de navette fraîche.	Vert.	Vert bleuâtre.	Petites masses jaunes sur un fond coloré en vert par le chrome.
Huile de noix.	Brun jaunâtre.	Grumeaux brun foncé.	Petites masses brunes.
— de noix d'une année.	Jaune.	Brun sale moins foncé.	Petites masses brunes.
Huile de noix d'une année provenant d'un autre fabri- que.	Jaune orangé.	Brun sale.	Petites masses brunes.
Huile d'olives de Beucairo.	Légèrement vert.	Brun sale.	Brun olive.
Huile d'olive.	Jaune orangé.	Gris brunâtre.	Brun.

NOM DE L'HUILE.	ACIDE SULFURIQUE.		SOLUTION de bichromate de potasse.
	NON AGITÉ.	AGITÉ.	
Huile d'olive exprimée d'olives fermentées.	Jaune orangé.	Gris brunâtre.	Brun.
Huile d'ailletto récente exprimée à froid.	Taches jaunes.	Brun olivo.	Petites masses jaunes sur un fond blanc.
Huile d'ailletto d'un an exprimée à l'aide d'une douce chaleur.	Taches verdâtres.	Légèrement vert.	Petites masses jaunes sur un fond vert.
Huile de pied de bœuf.	Légères taches jaunes.	Brun sale.	Taches brunes sur un fond brun.
Huile de ricin.	Légères taches jaunes.	Presque incolore.	Légèrement vert.

Ainsi j'ai obtenu en ajoutant 1 partie d'huile de cétacés ou de lin ou de suif à 10 parties d'huile de navette, les résultats suivants :

NOM DE L'HUILE.	ACIDE SULFURIQUE		SOLUTION de bi-chromate de potasse.
	NON AGITÉ	AGITÉ.	
Huile de navette avec huile de cétacés.	Fond plus rouge qu'avec l'huile de navette.	Brun olive.	Petites masses rougeâtres avec fond gris.
Huile de navette avec huile de lin.	Pas de différence perceptible avec l'huile de navette.	Olive.	Petites masses plus nombreuses sur un fond vert très foncé.
Huile de navette avec huile de suif.	Pas de différence perceptible avec l'huile de navette.	Brun verdâtre.	Petites masses brunes sur un fond olive.

5° *Densité des huiles.* — Chaque huile provenant de la même plante ou du même animal a une densité particulière ; laquelle, à une même température, ne peut varier que de quelques millièmes au plus.

Cette densité est comprise dans les huiles examinées ci-dessus, entre 0,900 (huile de suif) et 0,960 (huile de ricin), l'eau à 15° étant prise comme unité.

Ces densités correspondent aux degrés de l'alcoomètre centésimal de *Gay-Lussac*, compris entre 66° et 54°. Pour plus de commodité j'ai ajouté la table arrangée par *Schubler* avec les degrés de l'alcoomètre de *Gay-Lussac*. Nous avons donné la préférence à ce dernier instrument car il est très employé et évite l'emploi d'autres instruments. Il suffit seulement de se procurer une échelle dont les degrés soient

à des distances convenables. Outre cela on peut très facilement construire un oléomètre basé sur le même principe; on place à la température de 15° le nombre 0,970 au point extrême inférieur de l'échelle, et pour limite supérieure l'acide oléique, 0,900. On divise l'intervalle en 70°, de telle manière que chaque degré corresponde à un millièbre de la table des densités.

Table de densité de quelques huiles.

NOMS DES HUILES.	DENSITÉ.	DEGRÉS de l'alcoomètre de Gay-Lussac.
Huile de suif.	0,9003	66
— de navette (Brass. napus oleifera)	0,9128	60
— de navette (colza) (Brass. campestris oleifera).	0,9136	60,20
Huile de navette d'été (Brass. præcox Decandolle).	0,9139	60
Huile d'olive.	0,9176	58,40
— de faine.	0,9225	56
— de baleine purifiée.	0,9231	55,80
— d'œillette.	0,9243	55,25
— Dotter cameline (Myagrurn sativum).	0,9253	54,75
Huile de lin.	0,9347	50
— de ricin.	0,9611	33,75
— d'amandes douces.	0,9150	58,25
— de morue.	0,9231	55,80
— de noisettes.	0,9242	55,25
— de chènevis.	0,9276	53,67
— de noix.	0,9260	54,40

En examinant ce tableau, on trouve une différence évidente de densité pour les différentes huiles commerciales, surtout celles qui sont le plus généralement employées par les falsificateurs. Ainsi par exemple, les différentes huiles de navette pèsent à 15° entre 60,70 et 60° d'après l'alcoomètre, tandis que l'huile de faine marque 56°, l'huile de baleine 55,80, l'huile d'œillette 55,25, l'huile de caméline 54,75 et l'huile de lin 50°. Dans les cas, par conséquent, où l'huile de navette marque moins de 60°, on peut en conclure avec certitude qu'on lui a mélangé une autre huile.

Il en serait de même avec l'huile d'olive si elle indiquait plus ou moins de 58,50. Il est vrai que la connaissance de la densité d'une huile n'indique pas par quelle huile la fraude a eu lieu; mais dans ce cas on a recours à l'odeur que l'huile dégage quand on l'expose à l'action de la chaleur, et aux essais comparatifs mentionnés ci-dessus avec l'acide

sulfurique. Lorsqu'on a reconnu quelle était l'huile qui avait servi à la fraude, l'oléomètre montre avec certitude en quelles proportions se trouve cette huile.

Ce dernier mode d'essai a été déjà employé par quelques commerçants, et je suis étonné qu'il ne soit pas plus usité, puisque seul c'est un bon guide suffisant et que s'il est associé avec les deux autres, je doute qu'on puisse se tromper.

Cependant M. Penot pense que les huiles du même nom, mais non identiques, n'ont jamais la même densité.

L'éditeur du *Journal für Prakt. Chem.* remarque qu'il n'a pas trouvé, dans le cours de sa pratique, une différence quelconque dans la densité des huiles de différentes provenances et d'âge différents et qu'en Saxe on emploie généralement pour l'essai des huiles, un aréomètre (ou oléomètre) construit par le fabricant d'instruments *Fischer de Leipzig*; il indique la densité des huiles de telle sorte que l'huile de navette pure marque 37° à 38°, l'huile de chènevis 50° 51°, etc. Cet instrument est très exact et utile.

Quand l'huile d'amandes douces est mélangée d'huile d'œillette, la saveur est quelquefois suffisante pour reconnaître la présence de cette dernière, qui laisse dans la gorge une sensation d'âcreté. Si on agite cette huile fraudée dans une fiole, il y a production de bulles d'air qui adhèrent aux parois de la fiole, ce qui n'arrive jamais avec l'huile d'amandes douces pure.

L'huile ou beurre de cacao est toujours solide à la température ordinaire d'une couleur blanc jaunâtre; sa cassure est nette, il possède une saveur douce, agréable et une odeur particulière. Il fond à 30° quand il est pur. Quand le beurre de cacao a été bien préparé, on peut le conserver deux ou trois ans, à l'abri du contact de l'air, sans qu'il rancisse; mais celui qu'on trouve dans le commerce étant souvent falsifié avec du suif, de la graisse de veau ou de mouton, il rancit rapidement. Cette fraude est généralement reconnaissable dans ce cas à la saveur du produit suspect qui n'est pas agréable comme celle du beurre pur, et qui laisse dans la bouche un arrière-goût de suif sur lequel on ne peut se tromper. L'odeur du suif est aussi facilement reconnue en chauffant le beurre de cacao comme l'a indiqué M. Heydenreich.

Mais de toutes ces huiles la plus chère (excepté l'huile d'amandes, et par conséquent la plus falsifiée est l'huile d'olive.

Les huiles qu'on lui mélange le plus généralement sont celles de noix et d'œillette. C'est surtout cette dernière qui est la plus employée parce qu'elle peut être mélangée en

proportion considérable à l'huile d'olive sans en altérer sensiblement la saveur, tandis que son prix n'est que moitié de celui de l'huile d'olive. Comme avec l'huile d'amandes lorsqu'on agite l'huile d'olive pure dans un flacon, sa surface reste unie. Mais si elle est mélangée d'huile d'œillette, elle se recouvre de petites bulles d'air.

Quand on plonge l'huile d'olive dans la glace pilée elle se solidifie complètement, mais si elle est mélangée d'huile d'œillette, elle ne se solidifie qu'en partie, et si la dernière huile entre pour plus d'un tiers dans son volume, l'huile d'olive ne se solidifie pas du tout.

M. *Poutet* recommande la méthode suivante pour reconnaître l'huile d'œillette dans l'huile d'olive. On dissout 6 parties de mercure dans 7 parties et demi d'acide nitrique de densité 1,35 : on ne doit pas chauffer. On mélange 8 parties de cette solution avec 96 parties de l'huile à essayer et on agite le mélange à chaque demi-heure ou plus souvent. Si l'huile est pure, le mélange, après sept heures en été ou trois ou quatre heures en hiver sera congelé en un magma épais et en vingt-quatre heures il sera solidifié de telle sorte qu'il faut employer un peu de force pour y enfoncer une baguette de verre. Les autres huiles comestibles ne se combinent pas avec le mercure et si l'huile d'olive contient une autre huile, elle s'épaissit mais ne se solidifie jamais. Si la quantité d'huile étrangère forme plus du huitième du volume, elle se sépare de la masse épaisse en une couche distincte. Par conséquent la masse est d'autant moins compacte que la proportion d'huile étrangère est plus grande. Si l'huile d'olive contient son propre volume d'une autre huile, la moitié du mélange est solide et l'autre moitié liquide. Une température de 32° est la meilleure pour faire l'essai, car dans ce cas l'huile et le coagulum se séparent parfaitement l'un de l'autre. Si l'huile a été falsifiée avec de la graisse animale, le mélange se coagulera en cinq heures. Dans ce cas, le coagulum est formé de graisse animale tandis que l'huile d'olive flotte à la surface et peut être décantée. Si on chauffe alors la partie solidifiée, elle exhale l'odeur de suif fondu.

Le réactif de *Poutet* doit toujours être récemment préparé. M. *Boudet* a montré que dans le procédé de M. *Poutet*, ce n'est pas le nitrate de mercure, mais l'acide hypoazotique contenu dans la liqueur d'essai qui solidifie l'huile d'olive, et il a trouvé qu'une demi-partie d'acide hypoazotique mélangé avec trois fois son poids d'acide nitrique était capable de solidifier 100 parties d'huile d'olive en sept minutes. Les huiles fixes qui peuvent être solidifiées quand on les traite de la manière ci-dessus, sont celles d'amandes douces, de faine et de colza :

mais les huiles siccatives, l'huile de ricin exceptée, ne sont pas solidifiées par ce procédé. Chacune de ces huiles demande un laps de temps différent pour se solidifier, comme le montre le tableau suivant, dans lequel 100 parties des huiles mentionnées sont traitées par un mélange de 9 parties d'acide azotique et 1 partie d'acide hypoazotique.

HUILES.	COULEURS développées par l'addition de mélanges.	NOMBRE de minutes nécessaires pour solidifier les huiles.	PROPORTION.
Huile d'olive.	Bleu verdâtre.	73	10,0
— d'amandes douces	Blanc sale.	160	22,2
— de noisettes.	Bleu verdâtre.	103	14,0
— de noix d'acajou.	Jaune citron.	40	6,0
— de ricin.	Jaune d'or.	603	82,6
— de colza.	Brun jaunâtre.	2 400	32,0

La présence de l'huile d'œillette est facilement mise en évidence par sa propriété de retarder la coagulation : ainsi un centième d'huile d'œillette retarde la solidification d'au moins quarante minutes.

L'huile d'olive est quelquefois falsifiée avec du miel : on reconnaît cette fraude en traitant l'huile par de l'eau chaude qui dissout le miel. Après avoir bien agité le mélange on le laisse au repos : l'huile se sépare alors de l'eau qui retient le miel en dissolution. L'huile peut alors être décantée et, par évaporation, on retire le miel de sa solution. Celle-ci réduit la liqueur de *Fehling*.

La présence de l'huile de poisson est facilement mise en évidence dans les huiles végétales en y faisant passer un courant de chlore, dans ce cas le mélange devient noir. Outre les moyens d'essais cités ci-dessus, M. *Gobley* a imaginé un instrument appelé *élaïomètre* qui sert à estimer la pureté de l'huile d'olive. L'élaïomètre est construit d'après le même principe que l'alcoomètre, mais comme les différences de densités ne sont pas considérables, la boule de l'instrument est très grande, et la tige creuse est très étroite. L'instrument à 12°,5 marque 0° dans l'huile d'œillette et 50° dans l'huile d'olive pure, sa tige est donc divisée en 50 parties égales.

La manière d'opérer est la suivante :

On commence par amener l'huile à la température de 12°,5, ce à quoi on arrive facilement en plongeant l'éprouvette de verre contenant l'huile dans de l'eau froide. Ou bien on corrige les résultats de l'opération si la température est au-

dessus de $12^{\circ},5$ en déduisant $3^{\circ},6$ du degré indiqué par l'élaïomètre pour chaque degré thermométrique centigrade, et si la température est inférieure à $12^{\circ},5$, en ajoutant $3,6$ pour chaque degré au-dessous de $12^{\circ},5$.

Ainsi supposons que la température, au moment de l'expérience est $15^{\circ},5$ et que l'élaïomètre indique 61° , alors on a $15^{\circ},5$, température au moment de l'expérience ;

$12^{\circ},5$ température normale,
 3° différence.

Densité indiquée par l'élaïomètre. $61^{\circ},0$

La différence $3 \times 3,6 = \dots \dots \dots \frac{10^{\circ},8}{50^{\circ},2}$

Densité réelle $\dots \dots \dots \frac{50^{\circ},2}{50^{\circ},2}$

L'huile par conséquent est pure :

Maintenant supposons que la température observée au moment de l'expérience soit 11° et que l'élaïomètre indique $45^{\circ},5$.

$12^{\circ},5$ température normale,

$11^{\circ},2$ température au moment de l'expérience,

$1^{\circ},3$ différence.

Tableau donnant les caractères distinctifs des huiles les plus usitées (CA)

HUILES.	SOUDE caustique. Dens. 1,340.	ACIDE sulfurique. Dens. 1,475.	ACIDE sulfurique. Dens. 1,530.	ACIDE sulfurique. Dens. 1,635.	ACIDE nitrique. Dens. 1,180.	ACIDE nitrique. Dens. 1,400.
Olive. . .	Jaune clair. . .	Teinte verte. . .	Blanc verdâtre.	Vert clair. . .	Verdâtre. . .	Verdâtre.
Gallipoli.	Idem.	Idem.	Gris.	Brun.	Idem.	Idem.
Arachide.	Blanc épais. . .	—	Blanc sale. . .	Brun clair. . .	—	—
Colza. . .	Blanc jaunâtre sale.	—	Rose.	Brun.	—	—
Œillotte. .	Idem.	—	Blanc sale. . .	—	—	Jaune orange.
Noix. . . .	Idem.	Brunâtre. . . .	Gris.	Brun.	Jaune.	Rouge.
Sésame. . .	Idem.	Teinte verte. . .	Blanc sale verdâtre. . .	—	Jaune orange.	—
Ricin. . . .	Blanc.	—	Blanc sale. . .	—	—	—
Chênevis.	Jaune brunâtre épais. .	Vert foncé. . .	Vert foncé. . .	Vert foncé. . .	—	Brun verdâtre sale.
Lin.	Jaune fluide. . .	Vert.	Vert sale. . . .	Vert.	Vert sale. . . .	Jaune.
Saindoux.	Blanc rosé. . .	Blanc sale. . .	Blanc sale. . .	Brun clair. . .	Jaune.	—
Pied-de-bœuf.	Blanc jaunâtre sale.	Teinte jaune.	Blanc brun sale.	Brun.	—	Jaune clair.
Baleine. . .	Rouge foncé. . .	Rouge clair. . .	Rouge.	Brun foncé. . .	Jaune clair. . .	Idem.
Dauphin. . .	Idem.	Idem.	Idem.	Idem.	Idem.	Rouge clair.
Foie de morue.	Idem.	Cramoisi. . . .	Cramoisi. . . .	Idem.	Rose.	—

Densité indiquée par l'élaïomètre. . . 45°,0
 La différence $1^{\circ},5 \times 5,6 = \dots$ 4°,68
 Densité réelle 49°,68

La densité réelle étant 50, l'huile est donc à peu près pure. L'élaïomètre fournit les indications suivantes, il doit marquer dans :

L'huile d'olive pure	50°
— mélangée de 4 p. 100 huile d'œillette	48°
— — 10 — —	45°
— — 14 — —	43°
— — 20 — —	40°
— — 30 — —	35°
— — 40 — —	30°

L'addition d'huile de poisson, des huiles animales ou végétales, peut être facilement décelée par la teinte brune ou noire produite par l'action d'un courant de chlore, et aussi d'après Calvert, par la coloration rougeâtre qui se développe en faisant bouillir un mélange d'huile et de solution de soude caustique.

donnant les caractères distinctifs des huiles les plus usitées (CALVERT).

NO	SOUDE caustique. Dens. 1,348.	ACIDE phosphorique sirupeux.	ACIDE sulfurique nitrique.	EAU régale.	SOUDE CAUSTIQUE. Densité : 1,340.
e. . .	Masse blanche fluide.	Vert clair. . .	Jaune orangé.	—	Masse blanche fluide.
. . .	Masse blanche fibreuse	Idem.	Brun foncé. .	—	Masse fibreuse blanchâtre.
	Idem.	—	Blanc orangé.	—	Masse blanche fibreuse.
	Masse blanche fluide.	—	Brun foncé. .	—	Masse blanche fibreuse.
	Masse fluide rouge clair.	—	Jaune clair. .	—	Masse fluide rose foncé.
oncé. .	Masse rouge fibreuse.	Jaune brun. .	Brun foncé. .	Jaune.	Masse fibreuse orangé.
	Masse rouge fluide surnageant une liqueur brune.	—	Vert devenant rouge foncé	Idem.	Masse fluide orangé surnageant une liqueur brune.
	Masse blanche fibreuse	—	Rouge brunâtre.	—	Masse fibreuse rose pâle.
âtre	Masse fibreuse brun clair	Vert.	Vert devenant noir.	Vert.	Masse fibreuse brun clair.
enant	Masse jaune fluide.	Brun vert jauné.	Idem.	Jaune verdâtre.	Masse fluide orangée.
très	Masse fluide.	—	Brun.	—	Masse rose fluide.
ir. . .	Masse blanche fibreuse	—	Brun foncé. .	Jaune clair. .	Masse fluide jaune brunâtre.
. . . .	Masse fluide. .	—	Rouge foncé. .	Jaune clair. .	Masse fluide jaune orange.
. . . .	Idem.	Idem.	Idem.	Idem.	Idem.
. . . .	Idem.	Idem.	Idem.	Jaune.	Idem.

Pour reconnaître un mélange d'une huile siccative avec une huile non siccative, on emploie plusieurs méthodes. Celle de M. *Poutet* qui consiste dans l'emploi du protonitrate de mercure, avec lequel les huiles non siccatives donnent de l'élaïdine, corps gras solide et cristallisé fusible à 52° et à peine soluble dans l'alcool; la méthode de *Boulet* basée sur la même réaction, mais dans laquelle cependant l'acide azoté est substitué au sel de mercure. Il y a encore la méthode de *Maumené* qui a montré que les huiles non siccatives, quand on les mélange avec l'acide sulfurique concentré, donnent lieu à une élévation de température beaucoup plus considérable que les huiles siccatives traitées d'une façon identique.

Voici quelques-uns des résultats obtenus par ce chimiste, en mélangeant 50 grammes d'huile avec 10 centimètres cubes d'acide sulfurique à 66°.

Huile d'olive +	42°
— d'œillette	47,5
— de colza.	58
— de lin	153
— de noix	101
— de foie de morue	105
— d'amandes douces	53,5
— de ricin	47
— de chènevis	98
— d'arachide	67

M. *Maumené* a observé que l'acide récemment bouilli développait plus de chaleur avec la même huile que l'acide concentré pendant un certain temps.

Le tableau précédent dressé par *Calvert* indique les réactions fournies par une méthode systématique d'essai de la pureté des huiles par l'emploi d'un alcali caustique et de divers acides à différents degrés de dilution, ainsi que des mélanges d'acides et des alcalis et des alcalis successivement appliqués.

Récemment M. *Glassner* a publié une nouvelle méthode pour l'essai des huiles les plus connues, au moyen de quatre réactifs différents.

(*Bulletin de la Société chimique*, 1875, XIX, 576.)

Nous en empruntons le résumé à l'*Agenda du chimiste*, 1880.

ESSAI DES HUILES

On peut caractériser une huile en employant la marche indiquée par M. *Glassner*, et fondé sur l'emploi des quatre réactifs suivants :

1° On mêle intimement 5 volumes d'huile avec 1 volume de lessive de potasse d'une densité de 1,34.

a. — A la température ordinaire :

Masse blanche : huile d'amandes, huile d'olive blanchie, huile de navette de choix ;

Masse jaunâtre : olive, navette, sésame, œillette.

Masse verdâtre : lin, chènevis, huiles colorées ou contenant du cuivre.

b. — A chaud.

Savon brun dur : chènevis ;

Savon jaune brun mou : lin ;

Savon rouge : poisson.

2° Dans un tube, on introduit avec précaution volumes égaux d'huile et d'acide azotique fumant : on observe ensuite une zone intermédiaire qui est :

Etroite et vert clair ; l'huile devient opaque et se remplit de flocons : amandes ;

Vert foncé, rose au-dessus : œillette ;

Large et d'un beau vert clair : olive ;

Brun rouge, foie de morue ;

Vert et au-dessus jaune : après quelque temps, l'huile entière est jaune : lin.

Brun rouge et au-dessus verdâtre : navette.

3° Dans un tube on agite volumes égaux d'huile et d'acide sulfurique concentré ; on observe au contact des liquides une coloration :

Beau vert foncé : navette.

Jaune : brun verdâtre par agitation ; œillette.

Rouge, bientôt striés noirs dans le liquide : poisson.

Vert : lin, chènevis.

4° On sépare avec l'huile la litharge et l'eau bouillante en emplâtre qui est :

Solide : olive.

Mou : navette, amande, sésame ;

Mou, mais durcissant après quelque temps : lin, noix, œillette, chènevis.

HUILES ESSENTIELLES

Syn. anglais, Volatile or essential oils.

Les *huiles essentielles* ou *essences* sont des produits naturels qui donnent généralement aux plantes leur arôme particulier. On les obtient le plus souvent par distillation avec l'eau, quelquefois cependant par simple expression, tel est le cas de l'essence de citron ; quelques-unes ne préexistent pas dans les plantes, mais prennent naissance par suite d'une

réaction chimique, en présence de l'eau. Telles sont les essences d'amandes amères et de moutarde.

Elles dévient presque toutes la lumière polarisée. Leur densité varie entre 0,847 et 1,542 ; elles sont donc les unes plus légères, les autres plus lourdes que l'eau. Leur coloration est variée également : on en rencontre de jaunes, de rouges, de brunes, de vertes et d'autres bleues. L'action de la lumière tend à augmenter leur coloration et leur densité. Elles s'oxydent à l'air libre et modifient leur composition par l'absorption de l'oxygène.

Un certain nombre d'essences sont des produits complexes et sont des mélanges de plusieurs huiles essentielles, des hydrocarbures généralement, tenant en dissolution des essences oxygenées. Leurs fonctions chimiques sont très variées : les unes sont des alcools, les autres des éthers ou des aldéhydes, etc.

Elles sont insolubles dans l'eau qui peut cependant en retenir une certaine quantité (eaux distillées de rose, de fleur d'oranger, etc., très solubles dans l'alcool, surtout quand ce dernier est concentré.

Elles font sur le papier une tache analogue à celle produite par les corps gras, mais cette tache disparaît par l'action de la chaleur.

Certaines essences sont solides à la température ordinaire ; on les appelle *stéaroptènes*. La plupart restent liquides et portent le nom d'*élaéoptènes*, la plupart sont constituées par un mélange d'*élaéoptènes* et de *stéaroptènes*.

Les essences dissolvent les huiles fixes, le soufre, le phosphore, le caoutchouc, les résines, etc.

Les huiles essentielles du commerce sont souvent falsifiées avec de l'*alcool*, des *huiles fixes*, du *blanc de baleine*, des *résines*, du *suif*, du *baume de copahu*, et des *huiles essentielles* de moindre valeur.

Pour reconnaître ces additions frauduleuses, on verse une goutte d'huile essentielle sur un morceau de papier, et on la fait évaporer à l'aide de la chaleur. Si l'huile essentielle est pure, elle s'évaporerait complètement et ne laisserait pas de tache sur le papier, mais si elle est falsifiée avec une huile fixe, du suif, du spermaceti, de la résine ou un baume, il restera une tache grasseuse sur le papier qui restera transparent à cet endroit.

On reconnaît l'*alcool* en mettant quelques morceaux de chlorure de calcium fondu dans le flacon contenant l'huile essentielle à essayer. Si cette dernière est pure, le chlorure de calcium reste inaltéré, mais s'il y a de l'alcool, le chlorure de calcium se dissoudra et formera un liquide lourd sur lequel surnagera l'essence pure sous forme d'une couche

distincte. Cependant il peut arriver que la proportion d'alcool soit trop faible pour dissoudre entièrement les fragments de chlorure de calcium, mais s'il y a de l'alcool, on le verra toujours à ces fragments dont les bords seraient plus ou moins arrondis ; ce qui n'arriverait pas si l'essence était pure.

La présence de l'alcool dans l'huile essentielle est rapidement mise en évidence par l'addition d'un peu d'eau qui donne immédiatement par l'agitation une couleur laiteuse au mélange et le volume de l'essence diminue si la proportion d'alcool est un peu forte.

D'après M. Béral, on peut reconnaître la présence de l'alcool dans les huiles essentielles au moyen du potassium. à cet effet on verse douze gouttes de l'essence dans un verre de montre parfaitement sec et on ajoute un petit morceau de potassium de la grosseur d'une tête d'épingle. Si le potassium reste au milieu de l'huile pendant douze à quinze minutes, c'est une preuve que l'essence ne contient pas d'alcool ; mais si au contraire le potassium disparaît dans le cours de cinq minutes, c'est un signe que l'essence contient plus de 4 p. 100 d'alcool et s'il disparaît en moins d'une minute, elle contient 25 p. 100 ou plus d'alcool.

L'addition d'alcool aux essences est une falsification très fréquente.

Pour reconnaître l'addition d'une huile essentielle de moindre valeur on opère de la manière suivante : On verse quelques gouttes de l'essence à essayer sur une feuille de papier buvard et on la laisse évaporer spontanément, la différence d'odeur vers la fin de l'évaporation permettra souvent à l'opérateur de reconnaître la fraude. On emploie souvent dans ce but l'essence de térébenthine. Dans ce cas on peut la séparer en ajoutant de l'alcool de densité = 0,84 à l'huile essentielle, l'essence de térébenthine restera indissoute.

La densité fournit aussi un autre moyen de déterminé la pureté des huiles essentielles. Dans ce but nous donnons ici la densité des principales essences.

Essence d'ambre	0,808
Aneth.	0,881
Anis.	0,9857
Bergamote.	0,888
Cajeput.	0,9274
Carvi.	0,940
Cassia.	0,852
Cannelle.	0,975 à 1,043
Girofle.	1,056

Cumin.	0,975
Fenouil.	0,929 à 0,997
Petit grain.	0,847
Genièvre.	0,911
Lavande.	0,898
Lavande rectifiée.	0,877
Citron.	0,898
Essence de menthe.	0,898
Muscade.	0,948
Rose.	0,852
Romarin.	0,911
Sassafras.	1,094
Térébenthine.	0,870
Absinthe.	0,907

Quand la densité d'une huile essentielle diffère d'une certaine quantité de la densité de celle qui lui est mélangée, on peut les séparer l'une de l'autre en les agitant longtemps avec de l'eau, et en laissant le tout au repos. Les essences se sépareront alors dans l'ordre de leurs densités respectives.

L'essence de *lavande spic*, ou huile d'aspic, qu'on trouve dans le commerce, est rarement pure : c'est généralement un mélange de 3 parties d'essence de térébenthine et de 1 partie de véritable essence de lavande. On reconnaît facilement cette fraude en versant quelques gouttes de l'huile suspecte sur un morceau de papier et en la faisant évaporer : ou bien en versant une goutte sur le dos de la main et, en la frottant avec le doigt : quand elle sera évaporée, il sera facile de reconnaître l'odeur persistante de l'essence de térébenthine.

L'essence de *néroli* est généralement falsifiée avec de l'alcool ou avec de l'essence de petit grain. On reconnaît la présence de l'alcool de la manière indiquée ci-dessus ; mais il est plus difficile de reconnaître celle de petit grain, et le meilleur moyen est d'en faire évaporer une goutte sur le dos de la main, et d'en comparer l'odeur avec l'odeur de l'essence authentique.

L'essence de *rose* est souvent fraudée avec de l'essence de Rhodes qui a une odeur de rose ; mais l'essence de rose qui a été mélangée à cette essence perd sa consistance butyreuse.

Le *Chemical Times* du 25 août 1849 a publié les remarques suivantes de M. *Guibourt* sur le moyen de déterminer la pureté de l'essence de rose.

Le haut prix de cette substance rend la détermination de sa pureté d'une grande importance. Le moyen suivant,

employé concurremment avec d'autres, ne laissera aucun doute.

On ne peut guère compter sur les caractères physiques ; ainsi la coloration jaune avec une teinte verte, et son point de congélation peuvent être facilement imités. Son odeur est si pénétrante qu'une certaine quantité d'une autre essence un peu analogue peut y être ajoutée sans diminuer sensiblement l'odeur de rose. La manière dont elle cristallise a une certaine importance. Lorsqu'après l'avoir liquéfiée, à l'aide d'une douce chaleur, on la laisse refroidir lentement et au repos, elle reste comme si elle était transparente à cause de la minceur et de la parfaite transparence de ses longs cristaux pointus qui ressemblent à des lames de pignards ; et en variant leur position relativement à la lumière, ces lames réfléchissent toutes les couleurs du prisme. Quand l'essence de rose a été falsifiée avec une essence incristallisable et qu'on a été obligé de lui ajouter du blanc de baleine pour lui conserver sa propriété de se solidifier, elle présente, quand elle est congelée, un certain nombre de fines aiguilles qui, bien qu'elles ne soient pas transparentes, rendent cependant la masse uniformément semi-opaque. Mais pour que cet essai ait quelque valeur, l'essence doit cristalliser lentement, par le repos ; autrement elle devient nébuleuse et opaque comme celle qui a été falsifiée.

L'essence la plus fréquemment employée pour la falsifier est l'essence de diverses espèces de Pélargoniums. Les essences retirées de ces diverses espèces ne sont pas toutes identiques, car M. *Recluz* en a décrit une qui est solide, tandis que celle qu'on rencontre dans le commerce est toujours liquide.

L'essence que j'ai employée pour la comparaison est appelée essence de géranium et venait de Nice. J'ai aussi essayé de l'essence de bois de rose qui a été distillée à Paris, il y a plusieurs années, et de l'essence qu'on trouve dans le commerce. On emploiera trois réactifs pour distinguer l'essence pure de rose : l'iode, la vapeur d'acide hypoazotique et l'acide sulfurique.

Essai par l'iode. — On place une petite quantité d'iode dans un petit vase de verre pourvu d'un large goulot ; on dispose autour de ce vase des verres de montre contenant chacun une ou deux gouttes de l'essence à essayer, et on recouvre le tout avec une cloche de verre. Au bout de quelques heures, la vapeur d'iode s'est condensée partout, sur la surface intérieure de la cloche de verre et sur les verres contenant les essences. Mais les verres de montre contenant l'essence substituée sont beaucoup plus colorés que ceux qui contiennent l'essence de rose pure, et quand les pre-

mières essences deviennent brunes, cette dernière conserve sa couleur naturelle.

Au bout de quelques heures, on peut enlever le vase qui contient l'iode, et la réaction se continuant encore l'essence de rose reste incolore, tandis que les autres essences deviennent noires. En exposant les verres de montre à l'air, l'iode qui s'est condensé sur les bords des verres contenant l'essence de rose se volatilise et le verre devient presque incolore tandis que les autres restent noirs. Ce réactif sert non seulement à déterminer la nature de l'essence de rose, mais aussi à voir s'il y a ou non de l'essence de géranium ou de bois de Rhodes.

Essai par l'acide hypoazotique. — Pour cet essai, je me sers d'un petit vase de verre placé sur une assiette; on y verse, 10 ou 15 grammes d'acide nitrique concentré auquel on a ajouté un peu de tournure de cuivre. Autour de ce vase, on dispose des verres de montre contenant une ou deux gouttes des huiles essentielles et on recouvre le tout d'une cloche de verre plate. Dans l'espace de quelques minutes, l'essence de bois de Rhodes acquiert une coloration jaune foncé; l'essence de rose a encore à peu près la même couleur, tandis que l'essence de géranium devient d'une couleur vert pomme et la conserve pendant quelque temps.

Ce réactif peut servir à distinguer les deux essences lorsqu'elles sont pures, et peut même servir à reconnaître l'essence de géranium contenant l'essence de rose, à cause de la couleur jaune qu'il communique à cette dernière. Mais il est évident qu'il ne peut pas servir à caractériser la présence de l'essence de géranium dans l'essence de rose.

Essai par l'acide sulfurique. — On place dans un verre de montre une ou deux gouttes de l'essence à essayer; on y ajoute le même nombre de gouttes d'acide sulfurique très concentré, et on mélange les deux liquides à l'aide d'une baguette de verre. Toutes les essences sont rendues plus ou moins brunes par ce procédé; mais l'essence de rose conserve la pureté de son odeur. L'essence de géranium acquiert une odeur forte et désagréable, qui est tout à fait caractérisée.

L'essence de bois de Rhodes du commerce acquiert une odeur analogue à celle du cubèbe.

De ces trois méthodes, l'essai par l'acide sulfurique est de beaucoup le meilleur pour distinguer l'essence de rose de l'essence de géranium, et pour reconnaître la seconde dans la première. L'essai par l'iode est aussi très certain, mais il demande beaucoup plus de temps. L'acide hypoazotique servira à reconnaître les deux essences quand elles ne sont pas

mélangées, ou même pour reconnaître l'essence de rose dans l'essence de géranium, mais non cette dernière quand elle est mélangée à la première. (*Journal de pharmacie.*)

L'essence d'*amandes amères* du commerce renferme presque toujours de l'acide cyanhydrique. Dans ce cas, elle donne un précipité de bleu de Prusse quand on l'agite avec une solution faible de potasse et de chlorure ferroso-ferrique.

Elle est très souvent falsifiée par la nitrobenzine ou essence de mirbane. Cette fraude peut se reconnaître, d'après *Dragendorf*, en prenant 10 à 15 gouttes d'essence; on y ajoute 4 à 5 gouttes d'alcool et un fragment de sodium. Il y a formation d'un liquide brun, épais en présence de la nitrobenzine et seulement de quelques flocons blancs avec l'essence pure.

M. *Wagner* a donné un autre procédé qui est basé sur la combinaison de l'essence d'*amandes amères* avec les bisulfites alcalins.

On mesure 5 centimètres cubes d'essence dans un tube gradué; on y ajoute 55 centimètres cubes d'une solution concentrée de bisulfite de soude à 28° *Baumé*; on agite fortement et on ajoute la quantité d'eau nécessaire pour compléter 50 centimètres cubes. La nitrobenzine vient surnager; on peut la reprendre par l'éther, puis évaporer celui-ci et peser le résidu.

L'essence d'*anis* est souvent additionnée de teinture de savon. Cette fraude est facile à reconnaître: on ajoute de l'eau et on agite. Il se forme une masse abondante et on obtient un précipité blanc insoluble avec l'acétate de plomb.

KUPFER-NICKEL

NICKELINE, ARSÉNIURE DE NICKEL

Syn. anglais, Kupfer-Nickel.
— allemand, Kupfer-Nickel.

Ce corps constitue le minerai de nickel le plus important. Il se présente en masses compactes d'une couleur rougeâtre, ressemblant au cuivre quoique n'en contenant pas. Il est insoluble dans l'acide chlorhydrique, mais il se dissout facilement dans l'acide nitrique et l'eau régale. Lorsqu'on le grille il se transforme en arséniate basique de nickel de couleur verte.

Voici la composition de ce minerai :

	RIEGELSDORF.		ALLAMONT.	AYER H ⁴ VALOIS.
Nickel.	42,20	48,90	48,80	43,80
Arsenic.	54,72	46,42	39,94	53,05
Fer.	0,33	0,34	0,00	0,45
Plomb.	0,32	0,56	0,00	0,00
Antimoine.	0,00	0,00	8,00	0,05
Cobalt.	0,00	0,00	0,16	0,32
Soufre.	0,40	0,80	2,00	2,13
				gagne 0,20
	99,57 Stromeyer.	97,02 Pfaff.	98,90 Berthier.	100,00 Ebelmen.

Analyse du Kupfer-Nickel (Ebelmen). — On traite par l'eau régale le minéral purifié. L'acide sulfurique est précipité par le chlorure de baryum et on se débarrasse de l'excès de baryum par l'acide sulfurique; l'acide arsénique est converti en acide arsénieux à l'ébullition par l'acide sulfureux, puis précipité par l'hydrogène sulfuré. On dessèche et on pèse le sulfure d'arsenic obtenu, puis on le décompose par l'eau régale pour en retirer le soufre. On concentre la liqueur débarrassée du sulfure d'arsenic et additionnée d'acide nitrique, et on la précipite avec un excès d'ammoniaque; il se forme un abondant précipité de peroxyde de fer, qui retient généralement un peu de nickel. On le redissout sur le filtre avec de l'acide chlorhydrique et on traite la liqueur à froid par le carbonate de baryte. Le peroxyde de fer seul est précipité; on en sépare facilement le carbonate de baryte qui lui était mélangé. On traite par l'acide sulfurique la liqueur contenant le nickel, on filtre et on l'ajoute à la solution ammoniacale contenant le reste du nickel; on précipite cette solution par un excès de potasse, puis on dessèche, on calcine, et on pèse; son poids indique celui du nickel métallique. La liqueur ammoniacale après avoir été traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque donne quelquefois un précipité noir qu'on recueille, qu'on calcine et qu'on pèse. Ce précipité donne avec le borax la réaction du cobalt. (*Annales des Mines*, tome XI, p. 56.)

INDIGO

Syn. anglais, Indigo.
— allemand, Indigo.

L'indigo est une matière colorante bleue d'origine végétale. Cette substance ne se trouve pas toute formée dans la

plante, elle prend naissance sous l'influence d'une fermentation spéciale aux dépens de l'indican. Les plantes qui fournissent surtout l'indigo appartiennent à la famille des légumineuses, ce sont les *Indigofera tinctoria*, *disperma*, *argentea*. Ces plantes sont cultivées dans les Indes et dans l'Amérique du Sud.

Le mode de préparation de cette matière colorante est variable ; le principe réside dans la fermentation de l'indican qui se dédouble en indigo et en indoglucine. M. *Kæchlin-Schwartz* a publié d'intéressants détails sur cette préparation dans le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, tome XXVIII, p. 507.

Les sortes commerciales les plus estimées sont les suivantes : Java, Bengale et Guatémala.

L'indigo doit se présenter en morceaux d'une belle couleur bleu violacé donnant une teinte cuivreuse lorsqu'on le frotte avec un corps dur, l'ongle par exemple. Sa cassure doit être homogène, compacte, de grain fin et de teinte cuivrée. Une couleur sombre, terne, brunâtre, est un signe de falsification ou de mauvaise qualité. Les morceaux doivent être inodores et légers, s'ils sont pesants, c'est qu'ils sont additionnés de matières terreuses.

Le bon indigo doit laisser une belle raie bleue lorsqu'on le frotte sur une feuille de papier blanc, c'est un indice de la bonne qualité qu'on appelle bleu fin. Les autres qualités sont connues sous le nom de *bleu ordinaire*, *fin pourpre*, *violet rouge*, *bleu sombre*, *pourpre* et *violet inférieur*, *bon cuivré*, *fin cuivré*, *cuivré ordinaire*.

Indépendamment de ces différences dans la couleur, la valeur de l'indigo peut être appréciée par divers moyens. Par exemple, si l'indigo est trop dur et trop cassant, si les blocs sont crevassés, si la surface est noirâtre ou verdâtre, si en brisant un morceau on voit sur la cassure des taches noires, si des boursouflures apparaissent et qu'il y ait de petites cavités blanches généralement (ce qui est dû à l'humidité), si les blocs sont formés de couches de différentes teintes ou pleines de points blancs. Toutes ces imperfections diminuent sérieusement la valeur du produit.

La densité (méthode du flacon) peut donner de bonnes indications sur la valeur du produit.

L'indigo contient fréquemment du *sable*.

On en reconnaît la présence de la façon suivante : on casse un morceau d'indigo et en plaçant horizontalement la fracture entre l'œil et la lumière on voit de petits points brillants qui sont des grains de sable.

En général, lorsque l'indigo est en morceaux durs et secs, le couleur sombre, il est considéré de qualité inférieure ou

mauvaise, l'indigo en poudre ou en petits morceaux est souvent altéré avec le sable, l'ardoise pulvérisée et d'autres substances terreuses.

Détermination de la valeur de l'indigo.

a) Dosage de l'eau.

Ce dosage s'effectue de la façon suivante : on pèse une certaine quantité d'indigo à examiner, 10 grammes par exemple, on la place à l'étuve à 100° jusqu'à ce que son poids ne diminue plus. La perte ne doit pas dépasser 3 à 6 p. 100.

b) Dosage des matières inorganiques fixes, on l'opère en incinérant un poids donné d'indigo, 1 gramme par exemple, dans un petit creuset de platine, si l'indigo est de bonne qualité, il fond et donne une fumée d'une belle couleur violette, la quantité de cendre obtenue comme résidu est généralement de 6 à 7 p. 100. L'indigo du Sénégal donne jusqu'à 12 p. 100 de cendre.

c) On introduit dans un flacon de verre à large ouverture et bouché à l'émeri :

Indigo séché à 100°	1 ^{gr} ,00
Sulfate de fer cristallisé exempt de cuivre.	3 ^{gr} ,60
Potasse caustique	3 ^{gr} ,60
Eau	1000 ^{gr} ,00

La grandeur du flacon doit être telle que la mixture ci-dessus le remplisse complètement. On ne doit laisser ni air ni espace vide, ce serait une cause d'insuccès pour l'expérience.

On agite bien le mélange ci-dessus et après l'avoir laissé au repos environ un quart d'heure, on y plonge environ 8 grammes de coton qu'on laisse immerger cinq à dix minutes, selon la teinte que l'on veut obtenir.

La même opération est répétée avec de l'indigo que l'on sait être de bonne qualité ou avec de l'indigotine, et la différence de couleur indique comparativement la valeur des échantillons mis en expérience.

Cette méthode d'apprécier la valeur de l'indigo montre seulement si la drogue est capable de produire ou non une belle couleur, mais n'indique pas d'une manière satisfaisante la quantité de bon indigo qu'elle contient, en d'autres termes son pouvoir tinctorial.

d) L'emploi du colorimètre donne de bons résultats, on peut employer l'appareil de *Houton Labillardière* qui se compose de deux tubes semblables placés dans une chambre noire dont une des parois porte deux ouvertures; on place

dans les tubes les dissolutions à comparer et on juge des nuances en regardant par les ouvertures.

On se base pour apprécier la qualité des matières colorantes sur ce fait que deux dissolutions faites avec des quantités égales d'une matière colorante donnent naissance à des nuances identiques.

On peut encore se servir du colorimètre de M. Duboscq (fig. 51).

Un autre procédé est le suivant : on réduit en poudre une certaine quantité de l'indigo à examiner, on en prend un certain poids ; d'autre part, on prend deux fois ce poids de chaux vive obtenue par la calcination du marbre blanc, enfin de l'eau dans la proportion de 1000 grammes pour 2 grammes d'indigo.

Avec une partie de l'eau on éteint la chaux, avec une autre portion on porphyrise l'indigo. L'hydrate de chaux est alors mêlé à l'indigo et le mélange est de nouveau broyé au porphyre aussi finement que possible. La masse triturée est alors introduite dans un flacon capable de contenir le

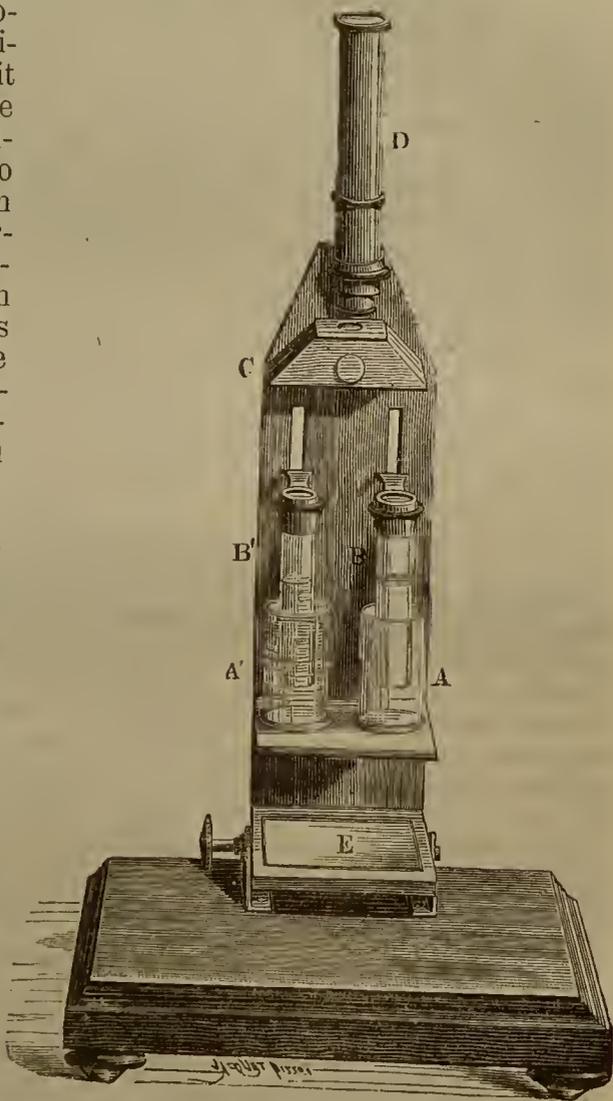


Fig. 51.

tout en ayant soin naturellement de n'en perdre aucune partie. Le porphyre et la mollette sont lavés avec l'eau mesurée que l'on verse aussi dans le flacon. Ce dernier est rempli avec le reste de l'eau. Généralement on se sert pour ces essais du même flacon dont la capacité est par là même connue, cela évite de mesurer l'eau.

Le flacon contenant le mélange doit être exposé plusieurs heures à une température de 80 à 90° en le tenant plongé dans un vase rempli d'eau à cette température. Dans cette opération, la chaux se combine au brun d'indigo, et la matière colorante est mise en liberté. On dissout dans la liqueur du sulfate de fer exempt de cuivre et finement pulvérisé, en quantité égale deux tiers de la chaux employée. Le flacon est ensuite bouché, agité et placé de nouveau au bain-marie où on le laisse refroidir peu à peu. Le mélange verdit peu à peu, lorsqu'il est refroidi, la liqueur claire est décantée, on la verse dans un verre gradué on marque le degré.

La matière colorante s'oxyde à l'air; afin de favoriser cette oxydation et de garder en solution la chaux et les autres substances, on ajoute à la liqueur décantée un peu d'acide chlorhydrique. Lorsqu'elle s'est éclaircie, on la verse sur un filtre taré et le précipité qui est de l'indigo pur est lavé et séché à 100°, enfin on le pèse.

Supposons par exemple que la quantité d'indigo en expérience soit de 1 gramme qui a demandé 500 grammes d'eau et que 200 grammes abandonnés en dernier lieu à l'oxydation aient donné 0,15 centigrammes d'indigo; l'indigo à examiner contenait $37 \frac{1}{2}$ p. 100 d'indigo pur.

M. Dana a proposé une méthode qui consiste à faire bouillir l'indigo avec du carbonate de soude, ajouter de temps en temps du protochlorure d'étain et précipiter la solution claire par une solution de bichromate de potasse. On filtre, on lave le précipité avec de l'acide chlorhydrique dilué pour enlever l'hydrate d'oxyde de chrome, on sèche et l'on pèse l'indigo. Cet indigo est ensuite incinéré et les cendres déduites du poids obtenu, on a la proportion d'indigo pur.

Procédé de Fritsche. — Lorsqu'on traite l'indigo par une solution de potasse caustique dans l'esprit-de-vin, une petite quantité d'un indigo bleu particulier est obtenue sous forme d'écaillés. Le procédé est basé sur la réduction de l'indigo pour laquelle on emploie l'esprit-de-vin à la place de l'eau comme cela a lieu dans le procédé ordinaire, et aux substances employées dans les autres cas pour effectuer cette réduction, on substitue le sucre de raisin à cause de sa solubilité dans l'alcool. Pour la même raison, la

chaux est remplacée par la potasse caustique ou la soude caustique. On met dans une bouteille capable de contenir 40 parties de liqueur, 1 partie d'indigo et 1 partie de sucre de raisin. Le flacon est rempli moitié avec de l'alcool bouillant et moitié avec l'alcool mêlé de 1 partie et demi de soude caustique. On agite fortement et on laisse reposer quelque temps. Lorsque le liquide s'est éclairci, on le transvase au moyen d'un siphon dans un autre flacon. La liqueur ainsi obtenue, avant d'avoir subi le contact de l'air est rouge jaunâtre et si foncée qu'elle ne semble transparente qu'en couches très minces. Aussitôt qu'elle est exposée à l'oxygène de l'air elle devient pourpre et passe rapidement par les diverses teintes du rouge, du violet et du bleu. La totalité de l'indigo se dépose sous forme d'écailles. La poudre ainsi obtenue est très belle, légère, cristalline; toutes les autres substances contenues dans l'indigo commercial restent indissoutes à l'origine ou bien restent en solution pendant que la matière colorante bleue se dépose. Après que l'indigo bleu a été mis sur un filtre et lavé avec une petite quantité d'alcool, on le lave avec de l'eau ce qui s'effectue rapidement et facilement. Il se dépose généralement sur les cristaux de très petites particules d'une substance insoluble dans l'alcool et soluble dans l'eau. Cette substance est produite par l'action de la soude caustique sur le sucre de raisin.

L'indigo du commerce contient rarement 50 p. 100 de matière colorante bleue, le reste est composé d'impuretés accidentelles ou ajoutées avec intention; en général on peut dire que plus le poids spécifique est faible, meilleur est le produit.

IODE

Syn. anglais, Iodine.
— allemand, Iod.

L'iode est un corps simple, solide à la température ordinaire, d'une couleur noir bleuâtre, à reflet métallique. On le rencontre sous forme d'écaille ou de paillette; il est doux et friable au toucher; sa saveur est très acre et son odeur ressemble à celle du chlore. Quand on le touche, il laisse sur la peau une tache brune qui disparaît par évaporation, sa structure est lamellaire, sa densité est 4,946.

L'iode est quelquefois falsifié avec du *graphite*, du *peroxyde de manganèse*, des *battitures de fer*, du *charbon*, etc. Cependant, comme l'iode est entièrement soluble dans l'alcool, on reconnaît très facilement ces falsifications.

L'iode, outre qu'il est entièrement volatilisable par la chaleur sous forme de belles vapeurs violettes, se condense rapidement et peut être ainsi facilement séparé par sublimation à environ 180°. On le pèse immédiatement et la différence de poids indique la proportion des additions frauduleuses.

Lorsque l'iode est dissous dans l'alcool on l'en retire très facilement en versant dans la solution une quantité suffisante d'eau qui le précipite sous forme d'une poudre brune, qu'on recueille sur un filtre, qu'on sèche avec soin et qu'on pèse.

L'iode qu'on trouve dans le commerce contient généralement de l'eau en proportions variables, quelquefois jusqu'à 15 ou 18 p. 100. Cette impureté peut-être mise en évidence en le prenant doucement entre deux plis de papier buvard, puis en le plaçant sous une cloche de verre dans une capsule auprès d'un verre contenant de la chaux caustique ou de l'acide sulfurique concentré pour absorber l'humidité. Quand le poids ne diminue plus, la perte de poids indique la proportion d'eau.

Essai de l'iode du commerce.

1° *Procédé Mohr, modifié par M. Bobierre.* — On fait une solution concentrée d'iodure de potassium pour dissoudre l'iode à essayer.

On prépare une solution titré d'arsénite de soude, en dissolvant 4,95 d'acide arsénieux avec 14,5 de carbonate de soude cristallisé, de façon à obtenir un litre de solution. Cette solution doit décolorer une liqueur contenant 12,688 d'iode par litre. Mais en supposant que l'acide arsénieux employé ne soit pas pur, comme il aura fallu préalablement l'essayer, avec une solution d'iode pur, l'essai n'en sera pas moins exact, car on aura ainsi déterminé le poids d'iode pur décomposé par cette solution arsenicale. On prépare aussi une solution assez concentrée de bicarbonate de soude.

On effectue l'analyse dans un petit flacon bouché, dans lequel on introduit 10 centimètres cubes de la solution d'arsénite de soude et 5 centimètres cubes de la solution de bicarbonate de soude, puis on ajoute environ 4 centimètres cubes de benzine parfaitement incolore.

On pèse une certaine quantité d'iode pur entre deux verres de montre. On les dissout dans la solution concentrée d'iodure de potassium préparée d'avance et qui doit être au même degré dans les différents essais qui doivent être faits. Avec cette solution colorée on emplit un flacon d'une contenance de 100 centimètres cubes, on agite et on verse le contenu dans une burette graduée. On verse la solution

iodée goutte à goutte dans la solution d'arsénite et en agitant rapidement on verra la couleur brune disparaître instantanément ; mais, dès que tout l'arsénite sera transformé en arséniate, la solution d'iode produira une double réaction : en premier lieu, la benzine se colorera en rouge et ensuite la solution aqueuse, qui était parfaitement incolore au commencement de l'opération, prendra une teinte jaunâtre très sensible. Des traces d'iode suffisent pour produire ce résultat.

On fait un second essai sur l'iode à essayer et en employant le même poids, on verra immédiatement le titre de l'iode, puisque le volume de la solution nécessaire pour détruire l'arsénite alcalin est inversement proportionnel à la quantité d'iode réel essayé.

2° *Procédé de Bunsen.* — Le procédé est basé sur l'oxydation de l'acide sulfureux par l'iode et sa transformation en acide sulfurique ; à cet effet, on prend une solution titrée d'acide sulfureux qu'on verse dans une solution de l'iode à essayer et à laquelle on a ajouté un peu d'empois d'amidon. Dès que tout l'acide sulfureux est transformé en acide sulfurique, la plus petite trace d'iode ajoutée en excès colore en bleu l'empois d'amidon, ce qui indique la fin de l'opération.

IODURE DE POTASSIUM

Syn. anglais, Iodide of potassium.
— allemand, Iodkalium.

L'iodure de potassium est employé en médecine et en photographie. L'iodure de potassium se présente sous forme de cristaux cubiques blancs et opaques ; il possède une saveur piquante, et il dégage des vapeurs pourpres lorsqu'on le traite à chaud, soit par l'acide nitrique, soit par l'acide sulfurique. 100 parties d'eau à 17°,7 en dissolvent 145 parties.

L'iodure de potassium du commerce est quelquefois souillé de chlorure de potassium ou d'autres chlorures ; parfois on y trouve aussi de la potasse ou du carbonate de potasse, ainsi que de l'iodate de potasse, surtout quand il est fabriqué sur une grande échelle.

L'iodure de potassium pur doit être entièrement soluble dans l'eau et l'alcool ; il ne doit pas avoir d'action ou seulement très peu sur le papier de tournesol ou de curcuma ; chauffé il ne doit pas perdre de son poids, sinon il renferme probablement de l'eau.

L'iodure de potassium donne avec un excès d'acide tartrique un précipité blanc, granuleux ; avec le nitrate d'argent

un précipité jaunâtre, insoluble dans l'acide nitrique étendu et presque insoluble dans l'ammoniaque; avec le bichlorure de mercure un précipité rouge vermillon, soluble dans un excès de bichlorure; avec un peu d'empois d'amidon et une addition de quelques gouttes d'eau chlorée il donne une couleur violette, ce qui le distingue du bromure et du chlorure de potassium.

Impuretés et falsifications. — On dissout environ 55 grammes d'iodure dans son poids d'eau et on ajoute 40 grammes d'alcool rectifié. La solution doit rester claire; si la liqueur devient trouble, c'est un indice de la présence de sels étrangers (*carbonates, sulfates, nitrates*). S'il se forme un précipité considérable, on le recueille sur un filtre, on le lave avec de l'alcool et on le redissout dans quelques gouttes d'eau chaude, puis on l'essaye avec le papier de curcuma ou le papier de tournesol rouge. Si le papier de curcuma brunit ou si le papier rouge de tournesol bleuit, c'est un indice de la présence d'un carbonate. On acidule le reste de la solution avec de l'acide chlorhydrique et on reconnaît la présence d'un sulfate par l'addition d'une goutte de chlorure de baryum. On reconnaît un nitrate en colorant légèrement la liqueur avec une solution d'indigo dans l'acide sulfurique et chauffant.

Pour déceler la présence de l'*iodate de potasse* dans une solution aqueuse d'iodure, on y ajoute un peu d'empois d'amidon, puis quelques gouttes d'une solution concentrée d'acide tartrique, insuffisante pour produire un précipité; si l'iodure contient de l'iodate, la liqueur se colore immédiatement en violet. On peut ajouter la solution aqueuse mélangée de quelques gouttes d'une solution d'acide tartrique avec du chloroforme qui se colore en *rouge* en présence de l'iodate.

On met en évidence la présence des *chlorures* et *bromures*, en précipitant avec précaution une solution aqueuse chaude et diluée d'iodure par le nitrate d'argent. On y ajoute ensuite un léger excès d'ammoniaque; on agite, on filtre le mélange et on sursature la liqueur filtrée par l'acide nitrique. Puisque l'ammoniaque ne dissout qu'une trace d'iodure d'argent, la transparence de la liqueur ne doit pas être sensiblement altérée. Un précipité blanc serait l'indice de la présence de bromures ou de chlorures. Pour distinguer ces derniers l'un de l'autre, on recueille le précipité sur un filtre et on le lave avec un peu d'eau, jusqu'à ce que celle-ci cesse de rougir le papier bleu de tournesol. On perce alors le filtre à l'aide d'une baguette de verre et on recueille le précipité dans un tube à essai; lorsqu'il s'est formé un dépôt, on décante l'eau qui surnage et on ajoute

de l'eau chlorée qu'on agite avec le précipité. Le chlore décomposant le bromure d'argent met en liberté le brome qu'on reconnaît à la coloration plus ou moins intense qu'il communique à la liqueur tandis que le chlorure d'argent reste inaltéré. Si on ajoute à la liqueur du chloroforme ou de l'éther et qu'on agite, ces liquides absorbent le brome et l'eau se trouve ainsi décolorée.

On peut reconnaître la pureté d'un iodure en précipitant complètement, à l'aide du nitrate d'argent, une solution chaude de 0,64 d'iodure dans environ 50 grammes d'eau. Après refroidissement on décante le liquide surnageant et on traite le précipité par 5 grammes environ d'ammoniaque dilué dans 6 grammes d'eau. On agite le tout pendant quelques minutes, on recueille le précipité sur un filtre taré et humide. On le lave avec un peu d'eau et on le dessèche à une température ne dépassant pas 80°. Si l'iodure de potassium est pur, on doit obtenir 0,90 de sel d'argent.

M. *Personne* a indiqué un procédé pour reconnaître la présence de bromure de potassium dans l'iodure. Il consiste à ajouter à la solution d'iodure du sulfate de cuivre et à y faire passer un courant d'acide sulfureux. L'iode est précipité à l'état d'iodure cuivreux ; on filtre et on reconnaît la présence du bromure si, par l'addition de quelques gouttes d'eau chlorée, la liqueur se colore en jaune.

IPÉCACUANHAS

Syn. anglais, *Ipecacuanha*.

— allemand, *Brechwurzel*.

On désigne sous ce nom un certain nombre de racines émétiques données par la famille des Rubiacées. Voici quelles sont, d'après M. *Planchon*, les différentes sortes employées et leurs caractères. Les ipécas peuvent tout d'abord, d'après leur aspect extérieur, être divisés en trois groupes :

Ipecacuanhas annelés, dont la surface est pourvue d'anneaux saillants,

Ipecacuanha ondulé présentant des ondulations telles qu'à une partie convexe correspond de l'autre côté une partie rentrante ;

Ipecacuanha strié, strié longitudinalement à la surface.

1° L'*Ipecacuanha annelé* présente deux sortes principales :

a) *Ipecacuanha annelé mineur*, donné par le *Cephaelis ipecacuanha*.

Rhizomes épais de 5 à 8 millimètres, gros comme une plume à écrire, marqués de reliefs circulaires séparés par des sillons, couleur gris noirâtre.

La structure est la suivante :

L'écorce présente de dehors en dedans une couche tubéreuse formée de quatre à cinq couches de cellules tubulaires, des cellules polygonales gorgées d'amidon.

Le tissu ligneux est constitué par des cellules fibreuses à parois épaisses, remplies d'amidon; parmi elles se trouvent des vaisseaux à ouverture étroite, de diamètre à peu près égal à celui des fibres ligneuses.

b) *Ipécacuanha annelé majeur* produit par un *Cephaelis indéterminé*.

Les caractères extérieurs présentent les différences suivantes avec le précédent : Les racines sont plus grosses, les anneaux moins marqués, la couleur plus pâle, blanc jaunâtre. Quand à la structure anatomique, elle ne diffère pas sensiblement de celle du précédent.

2° L'*Ipécacuanha ondulé*, donné par le *Richardsonia brasiliensis*.

Cette racine est à peu près de même grosseur que l'*ipécacuanha annelé*; elle est ondulée et de couleur blanc grisâtre.

Au microscope la tranche, débarrassée d'amidon par lavage, présente les zones suivantes : extérieurement une couche de cellules tubulaires sur cinq à six rangées; au-dessous, cellules polygonales, puis cambium.

La zone ligneuse présente de gros vaisseaux entourés de fibres ligneuses qui renferment de l'amidon.

3° L'*Ipécacuanha strié* produit par le *Psycothria émética*.

Les caractères extérieurs sont les suivants : Fragments de 5 à 8 millimètres de diamètre, bruns, striés longitudinalement.

Au microscope, on constate l'absence d'amidon. La portion corticale présente cinq à six assises de cellules tubulaires, puis des cellules polygonales. Une légère couche de cambium sépare cette région de la zone ligneuse, qui est formée de cellules ligneuses en séries rayonnantes, entre lesquelles se voient des vaisseaux à ouverture étroite.

Les ipécacuanhas sont quelquefois falsifiés par des racines émétiques, connues sous le nom de faux ipécacuanhas, qui n'appartiennent pas à la famille des Rubiacées. Parmi ces racines on peut citer : l'*Ipécacuanha faux* de l'île Bourbon, plusieurs *ionidium* (violariées), l'*I. itousba*, et l'*I. ipécacuanha*. Ce dernier a quelque analogie, comme aspect extérieur, avec l'*ipécacuanha annelé*; la racine est longue de 15 à 20 centimètres, tortueuse, à écorce mince, ridée longitudinalement; elle est douée de propriétés vomitives.

Quelquefois l'*ipécacuanha* contient de la terre adhérant aux radicelles. Le meilleur moyen de connaître la nature d'un ipécacuanha est l'examen microscopique.

Lorsqu'il s'agit de la poudre, cet examen devient fort difficile. Aussi est-il préférable de pulvériser soi-même l'ipécacuanha dont on veut être sûr.

L'ipécacuanha contient un principe vomitif, l'émétine, dont la quantité est variable suivant les espèces.

L'ipécacuanha annelé mineur	en contient	14 p. 100
—	majeur	— 15 —
L'ipécacuanha ondulé	—	6 —
—	strié, seulement	2,75 p. 100

Cette émétine se présente sous la forme d'une poudre blanc jaunâtre. Elle est alcaline, de saveur amère, très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther.

LAC DYE

Syn. anglais, Lac dye.

On appelle ainsi une matière colorante retirée de la gomme laque en bâtons, par divers procédés.

La meilleure est retirée de la laque en bâtons de Siam et du Pegu. Elle se trouve en morceaux d'environ 2 pouces et demi à 5 pouces carrés, d'un demi-pouce d'épaisseur, et colorés en rouge foncé. La meilleure porte la marque D. T; la deuxième qualité J. Mc. R; la troisième qualité C. E; mais comme toutes ces marques sont imitées, il vaut mieux ne pas s'en rapporter à elles, et déterminer la matière colorante ou le pouvoir tinctorial de la substance, ce qu'on fait par comparaison, en teignant une certaine quantité de laine, de drap ou de flanelle, comme il est dit ci-dessous, et en comparant la couleur obtenue avec celle produite dans les mêmes conditions par de la laque véritable et de premier choix.

On prépare la teinture de la manière suivante :

- 0,5 de crème de tartre,
- 1,2 de flanelle ou de drap blanc,
- 0,5 de laque,
- 0,5 de chlorure d'étain,
- 1,000 grammes d'eau.

On peut aussi employer les proportions suivantes :

- 0,5 de crème de tartre,
- 3,6 de flanelle ou de drap blanc,
- 0,5 de laque,
- 500 grammes d'eau.

On chauffe l'eau jusqu'à ébullition dans un vase d'étain ou

de porcelaine, on y ajoute la crème de tartre, puis le morceau d'étoffe préalablement pesé. On pèse 0,3 de laque, on les pulvérise avec 0,3 de chlorure d'étain et on verse le tout dans la liqueur chaude contenant la crème de tartre et l'étoffe, et en ayant soin de laver le mortier avec un peu de la liqueur chaude.

On maintient le tout à ébullition pendant un quart d'heure ou une demie-heure, en agitant l'étoffe au moyen d'une baguette de verre ou de bois. Au bout de ce temps, on retire l'étoffe; on la lave à l'eau froide et on la sèche.

On distingue sous le nom de *lac lake* une matière colorante également retirée de la gomme laque en bâtons, mais de qualité inférieure. On a recours au procédé décrit ci-dessus pour apprécier son pouvoir colorant et, par conséquent, sa valeur commerciale.

LAIT

Syn. anglais, Milk.
— allemand, Milh.

Le lait est un liquide bien connu, secrété par les mammifères pour nourrir leurs petits. Il entre dans sa composition de l'eau, des matières organiques non azotées, le sucre et le beurre, et une substance organique contenant de l'azote en quantité considérable, la caséine. Le lait contient de plus des matières inorganiques ou salines, partiellement solubles dans l'eau.

Les proportions de ces diverses parties constituantes varient selon les espèces d'animaux, c'est ce que montre le tableau suivant, dans lequel on voit la composition du lait de différents mammifères d'après les analyses de *Henri et Chevalier*. (*Johston's agricultural Chemistry*.)

	FEMME.	VACHE.	ANESSE.	CHÈVRE.	BREBIS.
Caséine.....	1,52	4,48	1,82	4,08	4,70
Beurre.....	3,55	3,13	0,11	3,32	4,20
Sucre de lait.....	6,55	4,77	6,08	5,23	5,00
Sels.....	0,40	0,60	0,34	0,58	0,68
Eau.....	87,98	87,02	91,65	86,80	88,62
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Le lait fourni par la vache, la chèvre et la brebis contient, d'après ce tableau, beaucoup plus de matière caséuse que

celui de la femme ou de l'ânesse. C'est probablement grâce à sa composition analogue à celle du lait de femme, et à sa pauvreté en beurre que le lait d'ânesse doit d'avoir été recommandé, depuis un temps immémorial, comme une boisson légère et facile à digérer.

Caractères généraux du lait de vache pur.

Le seul lait de la vache est l'objet de cet article. Pur, il est blanc ou blanc jaunâtre, opaque, d'une densité supérieure à celle de l'eau (habituellement environ 1,030). Lorsqu'on vient de le traire, il présente presque toujours une réaction alcaline : cependant ce caractère disparaît rapidement, lorsque le lait est exposé à l'air ; quelquefois même le lait, récemment trait, présente pour cette raison une réaction légèrement acide.

Le lait, laissé en repos, pendant un certain temps, se sépare en deux parties dont la plus légère vient surnager à la surface : c'est la crème. Si on agite dans un vase spécial (une baratte) le lait ou la crème seule, le liquide subit une très légère augmentation de température, devient franchement acide, et la matière grasse se sépare sous forme de beurre.

Si on ajoute une petite quantité d'un acide comme du vinaigre ou de l'acide chlorhydrique dilué à du lait chauffé à 58° environ, il se coagule immédiatement et se sépare en deux portions, l'une solide : la *caséine*, l'autre liquide le *petit lait*. On arrive au même résultat par l'addition de *présure* ou de *lait aigre*, ou bien encore en abandonnant le lait à lui-même jusqu'à ce qu'il s'aigrisse.

Maintenu à une très basse température, ou conservé dans un lieu frais, le lait reste inaltérable pendant assez longtemps. A une température de 15°, il acquiert bientôt une saveur acide et de 20° à 25°, il aigrit encore bien plus rapidement.

Exposé longtemps à l'air, le lait prend une saveur désagréable, dégage une odeur repoussante, et il s'y développe par suite d'une fermentation spéciale de l'acide lactique d'abord, puis de l'acide butyrique.

Composition moyenne du lait.

Lait ..	Crème	Beurre	}	Matière grasse solide . .	1	Stéarine.
				— — liquide..	2	Butyrine.
		Lait de beurre, résidu de l'opération du barattage. .	}	Caséine.	4	Caséine.
				Sérum ou petit lait.		
	Lait écrémé.	Matières coagulables	}	Par la presure et par les acides.	5	Sucre de lait ou de lactose.
				Matière sucrée.	6	Lactates et phosphates alcalins et terreux.
		Petit lait ou sérum.	}	Sels.	7	Sulfates et phosphates alcalins.
				Solubles dans l'eau.		
				Insolubles dans l'eau.		

Le lait est essentiellement composé d'eau tenant en suspension le beurre et la caséine dans un état de division extrême ; il renferme de plus en dissolution du sucre de lait appelé aussi *lactose*, *galactose*, *lactine*, et de sels minéraux.

Berzélius donne l'analyse suivante du lait écrémé :

Eau.	928, 75
Caséum et beurre.	26, 00
Sucre de lait.	55, 00
Extrait alcoolique et lactates.	6, 00
Chlorure de potassium.	1, 70
Phosphate de soude.	0, 25
Phosphate de chaux, calcium, combiné avec la caséine, magnésie, et traces de fer.	2, 50
	<hr/>
	1,000, 00

La crème se sépare complètement du lait après quelque temps de repos et la quantité fournie peut par conséquent servir pour évaluer la qualité du lait. A cet effet on emploie un instrument appelé *lactomètre* ou *crémomètre*.

Le lactomètre est simplement un tube de grandes dimensions, divisé en 100 parties égales (*fig. 52*).

Le lait à essayer est versé dans le tube jusqu'au 0 et on le laisse reposer dans un lieu frais pendant dix ou douze heures en été, et quinze ou seize en hiver. Au bout de ce temps la séparation est opérée, et la proportion centésimale de crème contenue dans le lait est alors déterminée par le nombre de degrés qu'elle occupe.

La couche de crème dans le lait pur est en général de 8 à 10°. Ce procédé à l'inconvénient d'être long et de s'appliquer

qu'au lait non bouilli. Un tel instrument peut évidemment être utile au consommateur, mais c'est surtout au fermier qu'il rend le plus de services pour déterminer l'influence relative des diverses sortes de nourriture sur la qualité du lait fourni par son bétail et par conséquent la valeur relative de ses vaches laitières.

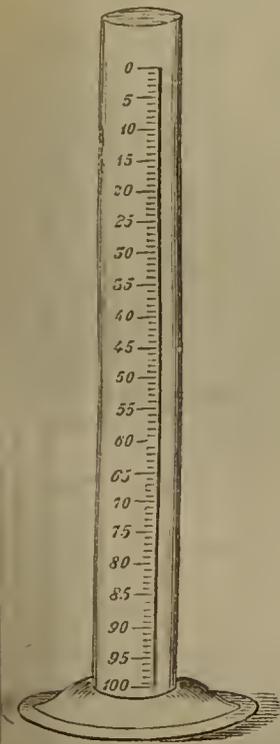


Fig. 32.

Les expériences de MM. *Boussingault* et *Lebel* tendent à montrer que le genre d'alimentation auquel sont soumises les vaches n'a pas beaucoup d'influence sur la quantité et la qualité du lait. Cependant le D^r *Voeleker*, a démontré d'une manière concluante que la quantité et la qualité de la nourriture exercent une influence très notable sur la qualité et la composition du lait. Dans une conférence remarquable (mars 1874) faite par cet éminent chimiste agricole en présence des membres du *Farmers Club*, il a exposé une série d'analyses de lait faites par lui à *Cirencester College*, dans le but de déterminer les variations que peut éprouver la qualité du lait dans une seule et même ferme pendant le cours d'une année. Tous les mois, il analysa les échantillons du lait du matin et du

soir de toutes les vaches laitières.

Celles-ci étaient au pâturage depuis le mois de mai, jusqu'à la fin d'octobre, et quand l'herbe devenait assez rare pour leur fournir qu'une alimentation insuffisante, on leur donnait le soir à l'écurie, des racines, du foin, etc.

On verra par les analyses ci-jointes, que le lait du matin et du soir était d'une extrême pauvreté, évidemment due à une nourriture insuffisante.

Composition du lait du matin et du soir produit dans *Agricultural College Farm, Cirencester*.

		QUANTITÉ P. 100 DE					
		EAC.	BEURRE pur.	CASÉINE et albumine.	SUCRE de lait.	MATIÈRES minérales (cendres).	AZOTE.
Janvier..	matin..	87,76	2,6	2,94	5,82	0,94	0,47
	soir..	87,40	2,28	2,87	6,56	0,89	0,46
Février..	matin..	87,50	2,58	3,44	5,44	1,04	0,55
	soir..	86,40	3,53	3,37	5,56	1,14	0,54
Mars..	matin..	88,60	2,71	2,43	5,35	0,91	0,39
	soir..	88,16	2,96	2,62	5,55	0,77	0,42
Avril..	matin..	87,51	3,15	2,94	5,60	0,81	0,47
	soir..	89,00	2,47	2,69	5,08	0,76	0,47
Mai..	matin..	88,20	2,42	3,12	5,49	0,77	0,50
	soir..	87,80	2,71	2,87	5,85	0,77	0,46
Juin..	matin..	87,30	3,05	3,00	5,89	0,76	0,48
	soir..	87,30	2,94	2,87	6,05	0,84	0,46
Juillet..	matin..	88,70	2,22	2,94	5,38	0,76	0,47
	soir..	87,80	3,61	2,81	5,10	0,68	0,45
Septembre	matin..	89,91	1,99	2,94	4,48	0,64	0,47
	soir..	90,70	1,79	2,81	4,84	0,66	0,45
Octobre..	matin..	87,60	3,00	2,87	4,84	0,79	0,47
	soir..	90,30	2,99	2,37	3,76	0,88	0,38
Novembre	matin..	87,10	3,41	2,94	5,41	1,14	0,47
	soir..	86,20	3,78	3,19	5,68	1,15	0,51
Décembre	matin..	86,70	3,74	2,87	5,92	0,77	0,46
	soir..	86,00	4,12	3,62	5,46	0,80	0,58

Le lait produit dans deux autres fermes du voisinage pendant le même mois contenait 12, 50 p. 100 de matières solides, comprenant 5, 50 p. 100 de matière grasse (beurre pur), et la même proportion de caséum. Dans ces deux fermes, où les vaches étaient pourvues d'une quantité suffisante de nourriture azotée, le lait était donc de bonne qualité, tandis qu'au Farm College, l'insuffisante quantité de maigres pâturages ne produisait que du lait pauvre contenant 96 p. 100 d'eau et seulement 2 p. 100 de matière grasse. L'influence de la nourriture sur la qualité du lait était ainsi clairement démontrée pour les vaches du collège Farm.

Les pâturages étant maigres, on les enferma dans les étables, et on les nourrit de racines, de foin et de farine. Le lait s'améliora immédiatement, car celui du matin contenait 12,50 de matières solides et près de 4 p. 100 de beurre.

L'excellente nourriture que les vaches recevaient le soir à l'étable était évidemment transformée, pendant la nuit en bon lait. De plus, le matin, on envoyait les vaches au pâturage où elles mangeaient ce qu'elles pouvaient trou-

ver, c'est-à-dire peu, comme le démontrait leur impatience de rentrer à l'écurie. L'influence d'une quantité limitée de nourriture était mise immédiatement en évidence par la pauvreté du lait à la traite du soir. La proportion de matières solides tombait à 9,66 au lieu de 12,50 p. 100 et celle du beurre à 5 au lieu de 4 p. 100. On remarquera surtout ce fait : c'est que ces analyses n'ont pas été faites sur le lait d'une seule vache, mais sur celui de tout le troupeau, et que les vaches à lait étaient exclusivement réservées pour l'usage du collège; il ne peut y avoir aucun doute sur l'authenticité des résultats.

On a beaucoup parlé et beaucoup écrit, dit le Dr *Voelcker* sur les falsifications du lait par la *cervelle de mouton*, l'*amidon*, la *craie*, la *terre de pipe*, etc. Ces substances qu'on a dit avoir trouvé dans le lait, n'existent que dans l'imagination des personnes crédules ou mal informées. Il serait difficile de se procurer tant de cervelles de mouton; et il est peu probable qu'on emploie pour falsifier le lait, la craie et d'autres substances si difficiles à maintenir en suspension dans le liquide.

Les falsifications du lait se réduisent donc à une ou deux, le plus souvent addition d'eau ou soustraction de crème; et la question qui se pose naturellement est celle-ci : Peut-on reconnaître une faible quantité d'eau ajoutée, ou estimer la proportion de crème enlevée à un échantillon donné ? Le Dr *Voelcker*, exprime ainsi son opinion qui est le résultat d'une expérience de nombreuses années. Etant données les variations naturelles et inévitables dans la qualité du lait, il est tout à fait impossible de déterminer si dans tous les cas une petite quantité de crème a été soustraite au lait ou si il a été fraudé par l'addition d'eau; et il maintient que c'est bien risqué de la part d'un chimiste d'affirmer que du lait à été fraudé par l'addition de 8 p. 100 d'eau, ou bien de 15,75 p. 100 de lait écrémé dans un cas, ou de 16,25 dans un autre cas.

Il est hors de doute que l'analyse chimique soit d'un puissant secours pour découvrir les falsifications des aliments, et qu'il soit facile de découvrir si le lait a été écrémé ou additionné d'eau, lorsque la fraude est assez considérable. Mais cependant toutes les analyses de lait doivent être faites par des personnes dont l'expérience et les connaissances pratiques soient incontestables.

D'après les résultats du Dr *Voelcker* on peut considérer comme étant de première qualité un lait qui donne 12 à 12,50 p. 100 de matières solides et 5 à 5,50 p. 100 de beurre pur. S'il contient plus de 12,50 p. 100 de matières solides et 4 p. 100 de beurre, c'est un lait extrêmement riche.

Le lait donne au lactomètre 11 à 12 p. 100 de crème après un repos de douze heures à la température de 16° et il a une densité variant de 1,028 à 1,050. Du lait de qualité moyenne contient de 10,50 à 11 p. 100 de matières solides et environ 2,50 p. 100 de beurre pur; il donne 9 à 10 p. 100 de crème et il a une densité d'environ 1,050. Le lait pauvre contient 90 p. 100 et même plus d'eau et sa densité est inférieure à 1,027. Ce lait ne donne pas plus de 6 à 8 p. 100 de crème. Le lait écrémé donne encore moins de crème au lactomètre; il possède une teinte plus bleue, est plus transparent, et quand, il n'a pas été dilué avec de l'eau, possède une densité légèrement supérieure au lait récemment trait.

Le bon lait écrémé a une densité de 1,055 et le lait pauvre écrémé 1,28 à 1,050. Le lait additionné frauduleusement d'eau donne seulement 5 à 6 p. 100 de crème et possède invariablement une densité inférieure à 1,025. Si le lait a été écrémé et additionné d'eau, il donne moins de 4 p. 100 d'eau et possède une faible densité, 1,025 à 1,026. La densité, dans certaines limites, est le meilleur indicateur de la qualité. La crème est plus légère que le lait, mais plus dense que l'eau dans la proportion de 1,012 ou même 1,019 à 1,000; la soustraction de la crème ne peut pas par conséquent abaisser la densité du lait au même degré que l'addition d'eau. Une faible densité du lait indique donc toujours une grande proportion d'eau. Les résultats de quelques analyses faites avec soin, de lait pur, de lait écrémé et de lait auquel on a ajouté, avec intention, de 10 à 50 p. 100 d'eau, ont montré au Dr *Voelcker* que du bon lait pur a une densité de 1,050; la densité du lait écrémé est un peu plus élevée, et le lait dont la densité est 1,025 est ou un lait pauvre ou un lait mélangé d'eau. Si la densité s'abaissait à 1,025 ou au-dessous, le lait aurait été mélangé d'une grande quantité d'eau.

Dans beaucoup de cas on fait un essai approximatif de la manière suivante (*Johnston's Agricultural Chemistry*):

1° Si on laisse reposer pendant un temps suffisant une quantité pesée de lait, la crème viendra à la partie supérieure, et pourra être facilement enlevée. Si on chauffe doucement la crème, le beurre, sous forme huileuse, se réunit à la surface, et lorsqu'il est refroidi, on le sépare de l'eau qui se trouve au-dessous et on en détermine le poids.

2° Si on chauffe doucement le lait écrémé et qu'on y ajoute un peu de vinaigre ou de la présure, le caséum se sépare; on le recueille sur un linge fin, on le presse, on le sèche et on le pèse.

5° Si on pèse une deuxième portion égale de lait, qu'on l'évapore à siccité, à l'aide d'une douce chaleur, et qu'on le pèse, la perte indiquera la quantité d'eau que le lait contenait.

4° Si maintenant on brûle à l'air le résidu jusqu'à ce que toute la matière combustible du lait ait disparu, et qu'on pèse le résidu, on aura ainsi la quantité de matières salines inorganiques.

5° Maintenant si on suppose que toutes ces opérations aient été faites avec une suffisante exactitude, la différence entre la somme du poids de l'eau, du beurre, du caséum et des cendres, et le poids du lait, représentera *approximativement* le poids du sucre qui se trouve dans la quantité donnée du lait.

Quand cependant on désire une analyse exacte, on peut suivre la méthode suivante (*Haidlen, Annal der Chem. und Pharm.*, vol. XIV, p. 265) :

a Beurre. — On mélange une quantité pesée de lait avec un sixième de son poids de gypse ordinaire non calciné, préalablement réduit en poudre très fine. On fait alors évaporer à siccité en agitant fréquemment le tout à 100°. On obtient une masse friable, qu'on réduit en poudre fine. On fait digérer cette poudre dans l'éther, tout le beurre s'y dissout, et en faisant évaporer l'éther on obtient le beurre à l'état de pureté, et on le pèse. Ou bien, on peut, après le traitement par l'éther sécher et peser la poudre elle-même; la perte dans ce cas donne la proportion du beurre.

b Sucre. — Après avoir enlevé le beurre, on verse de l'alcool sur la poudre et on laisse digérer. Le sucre, ainsi qu'un peu de matières salines, se dissout dans l'alcool. En évaporant cette solution et en pesant le résidu sec, on obtient la quantité de sucre; ou, comme il a été dit plus haut, la poudre elle-même peut être desséchée et pesée, et la proportion de sucre déterminée par la perte du poids.

Si on désire doser la petite quantité de matières salines qui a été dissoute en même temps que le sucre, on fait brûler à l'air ce dernier et on pèse le résidu. Ce dernier doit alors être déduit. Le sucre peut encore être dosé au

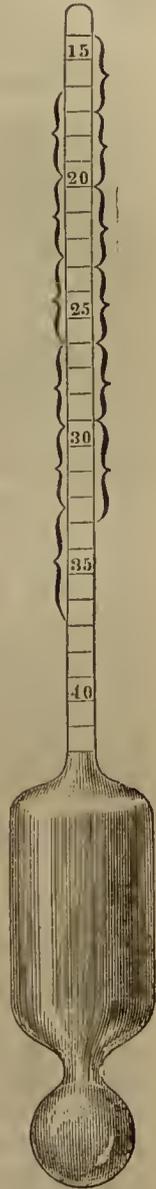


Fig. 33.

moyen du saccharimètre ou de la liqueur de *Fehling*, ainsi qu'il est dit plus loin.

c Sels. — On fait évaporer avec soin et à siccité une deuxième portion de lait et on pèse de nouveau. La perte indique la proportion d'eau. Le lait desséché est alors brûlé à l'air. Le poids de la cendre incombustible indique la proportion de sels contenus dans le lait.

d Caséine. — Connaissant ainsi le poids du beurre, du sucre, des sels et de l'eau, la différence entre la somme de ces poids et le poids du lait indique celui de la *caséine*.

En résumé, les éléments les plus importants du lait, ceux qu'il importe surtout de doser, sont les suivants : beurre, sucre de lait, *caséine*.

On commence par verser le lait dans le crémomètre décrit plus haut (p. 255), on en prend la densité au moyen d'un aréomètre spécial appelé lacto-densimètre (*fig. 55*).

Le lait pur doit avoir une densité de 1,031, celle de l'eau prise pour unité étant 1000.

Un litre de lait pur pèse donc 1,031 grammes, ce qui est indiqué sur la tige du lacto-densimètre par le chiffre 31, les deux premiers chiffres de gauche (10) ayant été omis pour plus de commodité.

Après vingt-quatre heures de repos, on enlève la crème que s'est séparée et qui doit occuper 10 à 14° du crémomètre. Le lacto-densimètre plongé de nouveau dans le lait écrémé doit indiquer 35°, c'est-à-dire une densité = 1,055 à la température de 15°.

Le tableau suivant permet d'apprécier approximativement la quantité d'eau qui aurait été ajoutée au lait :

DEGRÉ de lait pur.	DEGRÉ du lait écrémé.	EAU AJOUTÉE.
33 à 29	36,5 à 32,5	0
29 à 26	32,5 à 25	$\frac{1}{10}$
		$\frac{2}{10}$
26 à 23	29 à 26	$\frac{3}{10}$
23 à 20	26 à 23	$\frac{4}{10}$
20 à 17	23 à 19	$\frac{5}{10}$
17 à 14	19 à 16	$\frac{5}{10}$

Le dosage du sucre de lait ou lactose peut s'opérer par la liqueur de *Fehling* ou bien au moyen de son action sur la lumière polarisée.

On chauffe le lait à 50° et on y ajoute quelques gouttes d'acide acétique; la caséine se coagule et on filtre pour avoir le petit lait.

D'après *Poggiale* 1,000 grammes de lait doivent donner environ 920 grammes de petit lait.

Le dosage de la lactose par la liqueur de *Fehling* repose sur ce fait que la glucose sépare rapidement, à chaud, à l'état de sous-oxyde, l'oxyde d'une solution de tartrate de cuivre dans un alcali caustique. Un équivalent de glucose réduit à l'état de sous-oxyde dix équivalents de sulfate de cuivre cristallisé. La lactose possède la même propriété et la réduction est proportionnelle à sa quantité.

On prépare de la façon suivante la liqueur de *Fehling* ; 1° on dissout 54^r,65 de sulfate de cuivre cristallisé pur dans 200 centimètres cubes d'eau distillée; 2° on dissout 175 grammes de tartrate de potasse et de soude dans 480 centimètres cubes de lessive de soude à 1,14 de densité.

Ces deux solutions faites, on verse peu à peu la première dans la seconde et on ajoute assez d'eau distillée pour compléter le volume de 1,000 centimètres cubes à la température normale de 15°.

Cette liqueur est altérée rapidement par la lumière et laisse déposer du cuivre métallique. Il est donc utile de le doser avant d'en faire usage, au moyen d'une solution titrée de sucre interverti ou de lactose.

M. *Pasteur* a proposé une formule qui donne un liquide inaltérable à la lumière. On dissout séparément :

150	grammes	de soude,
105	—	d'acide tartrique,
80	—	de potasse,
40	—	de sulfate de cuivre cristallisé.

On mélange et on complète le volume de 1,000 centimètres cubes.

Pour opérer le dosage du sucre de lait, on prend 20 centimètres cubes de liqueur de *Fehling* que l'on verse dans un petit ballon; on y ajoute 50 centimètres cubes d'eau distillée et 5 centimètres cubes de solution de soude caustique, puis on chauffe à l'ébullition. On verse alors dans le ballon, à l'aide d'une burette graduée en dixièmes de centimètres cubes, le petit lait préalablement étendu de quatre fois son volume d'eau distillée.

La liqueur se réduit, dépose de l'oxyde cuivreux, jaune tout d'abord, qui devient brun sous l'influence de l'excès

d'alcali bouillant. On arrête l'opération quand la liqueur bleue est complètement décolorée. Du nombre de divisions employées on déduit la quantité de lactose que renferme le lait.

On peut substituer à la liqueur de *Fehling*, la liqueur cupro-potassique de *Poggiale* qui est préparée ainsi :

Sulfate de cuivre.	10 grammes
Crème de tartre	10 —
Potasse caustique	50 —
Eau distillée	200 —

20 centimètres cubes de cette liqueur correspondent à 0^{sr},20 de lactose.

Si l'on veut doser le sucre de lait au moyen du saccharimètre ou du polarimètre, il faut décolorer le petit lait au moyen de l'acétate de plomb, le filtrer et l'introduire dans le tube de 20 centimètres.

Un degré du saccharimètre de *Soleil* correspond à 2^{sr},20 de lactose par litre de lait.

Le lait doit contenir au moins 40 grammes de lactose par litre, ou bien 43 grammes par litre de petit lait.

On peut doser le beurre au moyen d'un appareil dû à M. *Marchand*, et appelé lacto-butyromètre (*fig. 34*). C'est un tube de verre de 50 centimètres de longueur environ : il est marqué de trois lignes indiquant trois capacités égales. On verse d'abord du lait dans le tube jusqu'à la première division et on y ajoute une ou deux gouttes de lessive de soude caustique afin de prévenir la coagulation de la *caséine*. On agite et on verse jusqu'au second trait de l'éther absolu.

On ferme le tube, on agite fortement ; le beurre se dissout : on ajoute alors de l'alcool à 90° jusqu'au trait supérieur, on agite de nouveau et on plonge le tube dans un bain-marie à 40°. Le beurre se sépare et vient surnager, mais il en reste une certaine quantité en dissolution.

A la température de 40°, M. *Marchand* admet qu'il faut un lait contenant 12^{sr},50 de beurre pour que le mélange (lait, alcool, éther) soit saturé de matière grasse. On lit sur le tube le nombre de degrés occupés par le beurre, chaque degré correspond à 2^{sr},35. On doit ajouter au résultat le chiffre de 12^{sr},60.

M. *Adam*, pharmacien en chef de l'hôpital Beaujon, a donné dans sa thèse pour le doctorat en médecine (51 janvier 1879) un excellent procédé pour l'analyse du lait : nous extrayons la description suivante.



Fig. 34.

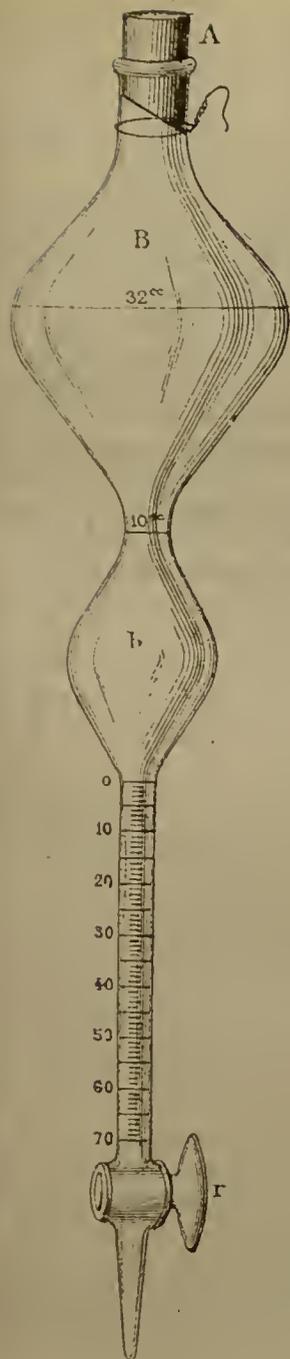


Fig. 35.

Appareil (fig. 55). — Le procédé s'exécute à l'aide d'un appareil très simple consistant essentiellement en un tube de verre de 40 centimètres cubes de capacité, muni à sa partie supérieure d'un bouchon, renflé en boule à sa partie moyenne et effilé à sa partie inférieure que termine un robinet de verre.

Opération. — On introduit dans l'appareil :

1° 10 centimètres cubes d'alcool à 75°;

2° 10 centimètres cubes de lait neutre ou neutralisé puis additionné d'une goutte de soude caustique;

3° 11 centimètres cubes d'éther bien pur (à 65°).

On mélange avec soin et on laisse reposer (*).

Presque instantanément le liquide se partage en deux couches nettement séparées :

1° Une supérieure, limpide, contenant tout le beurre ;

2° Une inférieure, opaline, renfermant toute la caséine, toute la lactose et les sels.

(*) L'auteur du procédé a reconnu qu'il y a avantage à opérer avec une liqueur préparée comme il suit :

Alcool à 75°	10 volumes
Ether à 65°	11 volumes

On introduit dans l'appareil :

1° 10 centimètres cubes du lait alealisé ;

2° 20 à 22 du mélange éthero-aleoolique.

L'avantage de ce dernier mode opératoire consiste en ce que l'on n'est pas tenu à une mensuration rigoureuse. Il permet en outre d'opérer sur des quantités aussi faibles que l'on veut, à la seule condition de mettre du mélange un volume à peu près double de celui du lait ; un excès même sensible ne fausse pas les résultats. Le premier mode ne serait indiqué que pour un lait très riche en caséine et susceptible de donner des grumeaux avec le mélange préparé à l'avance.

La couche inférieure est soutirée à 1 centimètre cube près. On mélange de nouveau en secouant fortement et on laisse reposer encore quelques minutes afin de réunir à la portion principale la petite quantité de matière lactosocaséuse qui s'est encore rassemblée dans le bas de l'appareil. Cette liqueur est mise à part.

On soutire alors la solution butyreuse dans une capsule tarée ; on lave avec un peu d'éther pour recueillir toute la matière ; on évapore et l'on pèse. La différence donne le poids du beurre, augmenté de 1 centigramme dû à un peu de matière caséuse restée en arrière ; et si l'on reprend alors par l'éther et qu'on évapore dans une autre capsule, cette matière restant dans la première, on a directement le poids du beurre.

Pour opérer la séparation et le dosage de la caséine et de la lactose, on porte à 100 centimètres cubes le volume de la liqueur soutirée la première, au moyen d'eau distillée ayant servi, préalablement, à rincer l'appareil (*). On mélange le liquide et l'on y fait tomber 8 à 10 gouttes d'acide acétique concentré. La caséine se sépare aussitôt en flocons blancs caillebotés comme du chlorure d'argent.

On laisse éclaircir la liqueur : ce qui a lieu très rapidement si on l'expose à une douce chaleur (40°), et l'on verse sur un filtre taré en recouvrant après chaque affusion pour prévenir toute concentration de la liqueur.

On recueille ainsi de 94 à 96 centimètres cubes d'un liquide limpide qui ne contient plus que les sels du lait, l'acétate de soude formé et la lactose que l'on dose à l'aide de la liqueur cupro-potassique.

On peut aussi en évaporer à sec un volume déterminé, peser, incinérer et déduire par différence, après une nouvelle pesée, le poids de la lactose détruite. Il faut remarquer que ce dernier mode opératoire donne toujours un résultat un peu trop fort, à cause de l'acide acétique saturé qui s'ajoute au poids du premier résidu et disparaît lors de l'incinération.

Par une autre méthode, on porte la liqueur à 40 ou 50 centimètres cubes seulement. On précipite, on jette sur le filtre et, par des lavages répétés, on complète le volume de 100 centimètres cubes. On mélange et l'on opère comme ci-dessus. Les résultats sont identiques pour les deux modes opératoires. Le premier n'a que l'avantage de permettre le dosage de la lactose dès qu'il y a une quantité suffisante de liquide filtré.

(*) Pour plus d'exactitude, il faut aussi réunir à la liqueur la petite quantité de matière restée dans la capsule mentionnée plus haut.

Caséine. — La caséine restée sur le filtre est lavée à plusieurs reprises à l'eau distillée. Le filtre, retiré avec précaution de l'entonnoir, est étalé, replié en deux, essoré fortement entre des feuilles de papier buvard, de façon à aplatir le plus possible la matière. Grâce à cette précaution, la dessiccation se fait en quelques minutes. On repèse le filtre ainsi desséché et la différence de poids donne celui de la caséine.

Si l'on veut recueillir la caséine en nature pour en étudier les propriétés, il faut profiter du moment où le filtre a été bien essoré. A ce moment la caséine n'a aucune adhérence et s'enlève tout d'une pièce avec la plus grande facilité. On la triture dans une petite capsule avec l'extrémité d'une baguette de verre, de manière à la réduire à l'état d'une poudre grossière. Dans cet état de division, la caséine mise à l'étuve se dessèche rapidement et offre l'aspect d'un gâteau poreux et grenu qui s'écrase facilement sous le pilon et donne une poudre grisâtre qui rappelle l'aspect du grès et remarquablement dure.

Toutes ces opérations s'exécutent facilement en une heure et demie, et, si l'on a eu soin en commençant de mettre à évaporer 10 centimètres cubes de lait, additionné, suivant le procédé que j'ai fait connaître, de deux gouttes d'acide acétique, on peut, dans le même temps, joindre au résultat le poids du résidu sec, de l'eau et des cendres. On peut également opérer sur 5 centimètres cubes de lait en n'employant que 10 centimètres cubes du mélange éthéro-alcoolique.

On obtient enfin une exactitude rigoureuse si, profitant de la légèreté de l'appareil qui permet de suspendre sous le plateau d'une balance, on opère sur un poids déterminé au lieu d'opérer sur un volume.

Quand il s'agit de lait de femme si pauvre en caséine, il faut l'alcaliser très faiblement, de manière à n'avoir à ajouter qu'une ou deux gouttes d'acide acétique, un excès d'acétate ou d'acide acétique empêchant la précipitation. Il est également nécessaire de n'effectuer la filtration qu'après avoir laissé bien se rassembler le précipité et quand la liqueur surnageante est bien limpide : ce qui se produit beaucoup plus rapidement lorsqu'on place le récipient à l'étuve à $+40^{\circ}$ environ ou dans un bain d'eau à la même température.

On a fait à ce procédé les objections suivantes :

- 1° On a douté que toute la matière grasse fut bien réellement isolée dans la couche supérieure ;
- 2° On a affirmé que la caséine devait entraîner des sels et notamment des phosphates ;
- 3° Enfin on a objecté la présence dans la liqueur filtrée de l'albumine et la caséine.

Quoique je fusse déjà bien fixé à cet égard, ainsi que je l'ai dit en décrivant mon procédé, j'ai voulu le soumettre à une nouvelle revue, et, pour qu'elle fut probante, j'ai opéré sur 100 grammes de lait dans un appareil de grande dimensions, construit *ad hoc*. J'ai pu recueillir ainsi 5^{gr},27, de caséine.

Cette caséine, bien desséchée et pulvérisée, a été traitée à plusieurs reprises par l'éther chaud, auquel elle n'a pas cédé de trace appréciable de matière grasse.

Le résidu, ou plutôt la totalité, qui n'avait rien perdu de son poids, ayant été calciné avec soin, a laissé, comme je l'ai déjà dit, un résidu de 13 milligrammes : ce qui est absolument insignifiant et ne constitue qu'une question de lavage.

En ce qui concerne la présence de l'albumine et de la lactoprotéine dans ma liqueur filtrée, rien de plus facile que d'en tenir compte et de doser ces principes à l'aide des méthodes déjà connues. On peut d'ailleurs provoquer la précipitation de l'albumine par une courte ébullition de la liqueur après qu'on y a saturé la soude et précipité la caséine par l'acide acétique : on recueille alors les deux principes réunis.

On donne le nom de *lait concentré* à un produit obtenu au moyen du lait naturel par différents procédés.

Les uns consistent à évaporer en vase fermé, d'autres à effectuer l'évaporation au-dessous de 50° en insufflant de l'air dans la masse, enfin d'autres ajoutent une certaine quantité de sucre, 75 grammes par litre (méthode *Lignac*) et concentrent. Pour l'usage on dilue le produit conservé et on ajoute ou non du sucre suivant le procédé auquel on a eu recours. Le lait ainsi concentré se conserve assez bien en général, mais le produit que l'on obtient en diluant la conserve de la quantité indiquée par l'étiquette est loin de posséder les propriétés nutritives du lait ordinaire. Pour les jeunes enfants, surtout, son emploi est loin de donner des résultats satisfaisants.

LAITON

Syn. anglais, Brass, Crysocial.

— allemand, Dutch gold.

Le laiton est un des alliages les plus importants ; il consiste principalement en cuivre et en zinc, en proportion diverse, selon l'usage auquel on le destine. Outre le cuivre et le zinc, le laiton contient souvent une certaine proportion d'étain et de plomb.

Voici le résultat de l'analyse de plusieurs sortes d'alliages de ce genre :

	SIMILOR.				LAITON MARTELÉ.		CHRYSOCAL.		FIL de laiton.		BONNE qualité laiton foudu.		LAITON pour dorer.			LAITON pour tourner.		
	80	84	86	88	70	92	66,5	61,2	91,2	91,7	63,7	82	64,45	61,6	65,8	64,3		
Cuivre.	20	16	14	12	30	6	33,1	33,1	5,6	5,0	33,6	18	32,44	35,3	31,8	32,8		
Zinc.	"	"	"	"	"	"	"	"	1,4	2,8	0,2	3	0,25	0,2	0,2	0,4		
Etain.	"	"	"	"	"	"	0,4	0,8	1,8	2,5	2,9	1	2,86	2,9	2,2	2,0		
Plomb.	100	100	100	100	100	104	100,0	91,1	100,0	100,0	100,0	104	100,0	100,0	100,0	109,4		

L'analyse du laiton peut être faite de la manière suivante :

On dissout l'alliage dans l'acide nitrique et on concentre la solution par évaporation. L'étain reste à l'état insoluble, sous forme d'acide stannique ; on le recueille sur un filtre, on le lave, on le sèche et on le pèse. 100 parties d'acide stannique = 78,66 d'étain métallique. La liqueur filtrée est ensuite concentrée. On y ajoute de l'acide sulfurique, puis de l'eau avec la moitié de son volume d'alcool. Il se produit un précipité de sulfate de plomb qu'on recueille sur un filtre, qu'on sèche et qu'on pèse. 100 parties de sulfate de plomb = 68,02 de plomb métallique.

Il reste alors dans la liqueur, le cuivre et le zinc ; on évapore à siccité pour chasser l'acide nitrique et on reprend par l'eau. On a ainsi une solution d'azotate de cuivre et de zinc. On précipite le cuivre à l'état de protosulfure en versant de l'hyposulfite de soude dans la liqueur bouillante. La solution commence par se décolorer, parce qu'il se forme du sulfate de protoxyde de cuivre, puis elle se colore par suite de la formation du protosulfure de cuivre qui précipite. Après une ébullition suffisamment prolongée, on recueille le précipité sur un filtre, on le sèche et on le pèse. De son poids on déduit celui du cuivre. 79,85 de protosulfure de cuivre représentent 100 de cuivre métallique.

La liqueur ne contient plus que le zinc. On ajoute du carbonate de soude ou de potasse ; il se forme ainsi de l'hydro-carbonate de zinc que l'on recueille sur un filtre, qu'on lave et qu'on calcine fortement pour le transformer en oxyde. L'oxyde contient 80,27 p. 100 de zinc métallique.

LITHARGE

Syn. anglais, Litharge.
— allemand, Bleiglactte.

La litharge est un protoxyde de plomb comme le massicot; la différence qui existe entre eux est que le massicot n'a pas subi la fusion, tandis que la litharge l'a subie.

La litharge du commerce surtout celle qui vient de Hambourg, contient souvent une proportion considérable d'oxydes de cuivre et de fer, quelquefois aussi un peu d'argent et de silice.

La litharge se rencontre quelquefois en masses compactes, d'une couleur rougeâtre; on l'appelle dans ce cas *litharge d'argent*. D'autres fois elle se présente sous la forme d'une multitude de petites écailles demi-transparentes, brillantes, d'une couleur rougeâtre, dans ce cas on l'appelle *litharge d'or*; elle contient souvent une certaine quantité de minium.

Comme la litharge absorbe lentement l'acide carbonique de l'air, elle fait généralement effervescence quand on la traite par les acides, et cette effervescence est d'autant plus considérable que la litharge est plus ancienne.

Les meilleurs dissolvants de la litharge sont les acides nitrique ou acétique. Quand ces acides ne la dissolvent pas complètement, c'est une preuve de son impureté. Généralement la principale impureté est la *silice*; comme elle n'est pas soluble, on peut en déterminer la proportion en la desséchant et en la pesant.

Si la litharge à essayer contient du fer, du cuivre ou de l'argent, ce qui est souvent le cas, on reconnaît la présence de ces métaux en dissolvant un poids connu de la litharge dans l'acide nitrique, en diluant avec une assez grande quantité d'eau, et en ajoutant de l'acide chlorhydrique qui produit un précipité blanc de chlorure d'argent; on peut employer à la place de l'acide chlorhydrique une solution de chlorure de sodium (sel marin), comme il est dit à l'article *Argent*. On peut encore remplacer la solution de chlorure de sodium par une solution de chlorure de plomb, comme réactif de l'argent, 7 grammes de chlorure de plomb se dissolvent dans 500 grammes d'eau; 50 grammes de cette solution = 0^{sr},54 d'argent.

Après avoir séparé par filtration le chlorure d'argent produit, on fait passer lentement à travers la liqueur filtrée un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que la liqueur sente fortement ce gaz. Il se produit un précipité de plomb et de

cuivre à l'état de sulfure noir ; on les recueille sur un filtre, on les lave et on les traite avec précaution par l'acide nitrique fumant, qu'on ajoute par petites portions à la fois pour éviter une action trop violente et aussi les pertes qu'occasionneraient les projections (dans ce but on doit couvrir le vase avec un verre de montre ou une capsule de porcelaine) ; puis, on évapore le tout à siccité. Cela fait, on sépare le sulfate de cuivre produit du sulfate de plomb, en traitant le résidu légèrement chauffé par l'eau, qui dissout le sulfate de cuivre. Le sulfate de plomb reste à l'état insoluble ; on le chauffe modérément jusqu'à cessation de dégagement des vapeurs acides ; puis on le calcine et on le pèse. 150 de sulfate de plomb contiennent 104 de plomb ou 112 de protoxyde de plomb, ou bien encore, chaque gramme de sulfate de plomb contient 0,75565 grammes de protoxyde de plomb ou 0,068287 de plomb.

La présence du cuivre peut être mise en évidence dans la solution filtrée, à l'aide de l'ammoniaque qui donne une coloration bleue, ou mieux encore à l'aide du ferrocyanure de potassium qui produit un précipité brun rougeâtre. Si la présence du cuivre est reconnue, on peut précipiter ce métal de la liqueur qui a été séparée par filtration du sulfate de plomb de la manière décrite à l'article *Sulfate de cuivre*, c'est-à-dire au moyen d'une solution de potasse.

La liqueur séparée par filtration du sulfure de plomb et de cuivre est mise à bouillir pour chasser l'hydrogène sulfuré ; on y ajoute quelques cristaux de chlorate de potasse et on y verse un excès d'ammoniaque : le peroxyde de fer se trouve ainsi précipité. On le recueille sur un filtre, on le lave, on le calcine et on le pèse.

MAGNÉSIE CALCINÉE

Syn. anglais, Magnésia, Calcined magnésia.
— allemands, Bittererde, Magnésia.

La magnésie calcinée ou oxyde de magnésium, lorsqu'elle est pure, est blanche, pulvérulente, très légère, douce à toucher et inodore, sa densité est 2,5.

La magnésie qu'on trouve dans le commerce est souvent mélangée en proportions considérables, de *chaux*, d'*alumine* et de *silice*. Elle contient aussi assez souvent du *carbonate de magnésie* et parfois cette dernière substance lui est complètement substituée.

La magnésie pure ne doit pas produire d'effervescence lorsqu'on la traite par un acide, l'acide chlorhydrique par exemple : s'il se produit une effervescence, cela indique

une mauvaise préparation, tout l'acide carbonique n'ayant pas été chassé, ou bien une falsification avec un autre carbonate. L'acide employé doit être dilué avec de l'eau et la magnésie doit se dissoudre sans aucun résidu.

Il arrive cependant quelquefois qu'il reste un résidu malgré la pureté du produit. Cela tient à ce que la calcination de la magnésie a été ou trop forte ou trop prolongée; dans ce cas elle se dissout entièrement dans les acides, mais très lentement.

Si la solution claire contenant un acide produit un précipité blanc floconneux, insoluble dans une solution de sel ammoniac, c'est de l'alumine; on filtre rapidement. Si la liqueur filtrée contient de la chaux, il se formera un précipité blanc par l'addition d'oxalate d'ammoniaque.

L'oxalate de chaux précipité peut être recueilli sur un filtre, lavé, séché, chauffé et pesé sous forme de carbonate de chaux, chaque gramme de carbonate de chaux représente 0,56 de chaux.

La solution de magnésie dans l'acide chlorhydrique est essayée par le chlorure de baryum; elle contient un sulfate s'il se produit un précipité; dans ce cas le sulfate de baryte produit peut être recueilli sur un filtre, lavé, séché, calciné et pesé. 117 de sulfate de baryte représentent 1 équivalent ou 40 d'acide sulfurique anhydre et par conséquent 1 équivalent d'un sulfate quelconque; dans ce cas, en traitant la magnésie par l'acide chlorhydrique on aura très probablement obtenu un résidu insoluble. Si la magnésie contient de la silice, celle-ci restera indissoute.

MANGANÈSE

Syn. anglais, Manganese.

— allemand, Mangan.

Les principaux minerais de manganèse sont :

La pyrolusite (bioxyde de manganèse);

La braunite (sesquioxyde de manganèse);

La manganite ou *acerdèse* (sesquioxyde de manganèse hydratée);

L'haussmannite (oxyde rouge de manganèse).

Le plus important de ces minerais est la *pyrolusite*.

Les minerais naturels de manganèse étant des mélanges de cet oxyde, avec des oxydes inférieurs et contenant des impuretés, telles que, des *carbonates terreux*, du *peroxyde de fer*, de *l'alumine de la silice*, du *sulfate de baryte*, etc., il est absolument nécessaire que le fabricant qui emploie cette substance détermine la quantité de peroxyde conte-

nue dans le minerai, et dont la proportion dans l'échantillon détermine sa valeur commerciale.

DÉTERMINATION DE LA VALEUR D'UN OXYDE DE MANGANÈSE
DU COMMERCE

1^o En dosant le chlore qui se dégage lorsqu'on traite le minerai par l'acide chlorhydrique, la valeur de l'oxyde étant en proportion directe de la quantité de chlore dégagé.

On a recommandé trois méthodes pour doser le chlore.

a En déterminant la quantité de sulfate ferreux (couperose verte ordinaire) qu'il peroxyde. — Si l'oxyde de manganèse est parfaitement pur, 45,5 parties mettront en liberté 55 parties de chlore qui peroxyderont 78 parties de sulfate de fer cristallisé ; d'où 2,5 d'oxyde de manganèse pur donneront du chlore en quantité suffisante pour peroxyder 15,9 de sulfate de fer.

On pèse 2,5 de l'échantillon pulvérisé et 55,9 de sulfate de fer cristallisé. On jette l'oxyde de manganèse dans un flacon contenant environ 45 grammes d'acide chlorhydrique pur légèrement dilué, et on chauffe modérément. On ajoute graduellement le sulfate de fer par petites quantités de façon à absorber le chlore à mesure qu'il se dégage et on continue l'addition de ce sel jusqu'à ce que la liqueur, après avoir été chauffée, donne un *précipité bleu* avec le ferrocyanure de potassium, et ne dégage plus l'odeur de chlore ce qui indique que le sulfate de fer est en excès ; en pesant ce qui reste de ce sel, on connaît la quantité qui a été ajoutée soit *m gramme*. Si la totalité de l'échantillon était formé de peroxyde, il faudrait employer 15,9 de protosulfate de fer, et cette quantité indiquerait par conséquent 100 p. 100 de peroxyde, mais si une portion seulement du minerai est constitué par du peroxyde, on n'emploiera qu'une quantité de protosulfate proportionnellement plus petite, cette quantité donnera la proportion réelle de peroxyde, par le rapport suivant :

15,9 : 25 : *m* est à la quantité employée.

b On fait passer le chlore qui se dégage dans de l'eau tenant en suspension de la chaux ; il se forme du *chlorure de chaux*. On dissout une quantité déterminée de sulfate de fer dans de l'eau, et on y ajoute la solution de chlorure de chaux, jusqu'à ce que la solution de sulfate de fer cesse de bleuir par l'addition d'une goutte d'une solution de ferrocyanure de potassium ; en comparant alors la quantité de la solution de chlorure de chaux employée avec la quantité totale qu'on a obtenue, on connaît la quantité de chlore

produite et, par conséquent, la proportion réelle de *pyrosulfite* contenue dans l'échantillon.

c *Baumann* fait passer le chlore dans une solution de nitrate d'argent et calcule la quantité réelle de peroxyde de manganèse contenue dans l'échantillon, d'après la quantité de chlorure d'argent produite.

2^o *Par la transformation de l'acide oxalique en acide carbonique, au moyen du second volume d'oxygène que le peroxyde de manganèse renferme.*

On introduit dans un flacon taré 5 grammes de l'échantillon, et on verse dessus 7^{gr},50 d'acide oxalique dissous dans 25 grammes d'eau, on ajoute au mélange précédent 17^{gr},50 d'acide sulfurique et on ferme l'orifice du flacon par un bouchon que traverse un tube contenant du chlorure de calcium récemment fondu. Les poids du bouchon et du tube doivent être compris dans la tare du flacon. Par suite de l'addition de l'acide sulfurique, il se produit une vive effervescence due au dégagement de l'acide carbonique qui se dessèche en passant sur les fragments de chlorure de calcium et se dégage seul. Quand l'action se ralentit, on chauffe modérément jusqu'à ce que tout l'oxyde de manganèse soit dissous; il se sépare généralement une petite quantité d'un dépôt brun clair qu'on distingue facilement des particules noires de l'oxyde. Dès que l'action est terminée, on laisse refroidir le flacon et comme il contient encore une certaine quantité d'acide carbonique, on se débarrasse de ce dernier en enlevant le bouchon et en insufflant doucement de l'air dans le flacon à l'aide d'un tube de verre; on replace le bouchon et on pèse le flacon avec son contenu; la différence de poids représente la quantité d'acide carbonique dégagé : un quart de l'oxygène de l'acide carbonique provient de la transformation du peroxyde de manganèse en protoxyde qui reste combiné avec l'acide sulfurique dans la liqueur. On connaît ainsi immédiatement la quantité de peroxyde qui existe dans les 5 grammes.

Exemple. — Supposons que le flacon avec son contenu avec les accessoires pèse 93,8 et après l'opération 90,825. La perte de 2,975 représente de l'acide carbonique formé de 0,815 de carbone et de 2,16 d'oxygène. Par conséquent, l'oxygène provenant du peroxyde est $\frac{2,16}{4} = 0,54$ qui représente 2,95 de peroxyde de manganèse pur dans les 5 grammes de la substance à essayer.

5° Procédé de Frésenius et Will.

On pèse une certaine quantité du minerai manganésifère finement pulvérisé qu'on projette en B (fig. 11) et environ deux parties et demi d'oxalate neutre de potasse (qu'on prépare en saturant le bioxalate ordinaire avec du carbonate de potasse en faisant cristalliser) ou deux parties d'oxalate neutre de soude et de l'eau en quantité suffisante pour remplir environ le tiers du flacon; l'appareil est alors disposé comme il est dit page 54. On ferme le ballon B, on pèse l'appareil et, en aspirant par le tube A, on fait passer de l'acide sulfurique du ballon A dans le ballon B. Le dégagement de l'acide carbonique commence immédiatement et d'une manière très uniforme; dès qu'il s'arrête, on fait arriver de nouveau de l'acide sulfurique, par une nouvelle aspiration, et on continue ainsi, jusqu'à ce que tout le manganèse soit décomposé. Cette opération demande environ cinq minutes, quand il est réduit en poudre très fine. On reconnaît que sa décomposition est complète lorsqu'il ne se dégage plus d'acide carbonique à la suite de nouvelles additions d'acide sulfurique en B, et lorsqu'il ne reste plus de poudre noire au fond du ballon; alors on fait passer une plus grande quantité d'acide sulfurique en B, afin d'échauffer le liquide qui y est contenu et de chasser complètement tout l'acide carbonique qui s'est dégagé pendant l'opération; on enlève le bouchon de cire du tube A et, par le tube D, on aspire de l'air, jusqu'à ce qu'on ne perçoive plus la saveur de l'acide carbonique; on laisse refroidir l'appareil et on pèse. D'après les auteurs du procédé l'opération complète peut être faite en un quart d'heure; de la perte de poids de l'appareil (qui représente la quantité d'acide carbonique chassé), on connaît la quantité de peroxyde réel contenu dans le peroxyde à essayer; ainsi:

2 équivalents d'acide carbonique sont à 1 équivalent de peroxyde de manganèse comme la quantité d'acide carbonique est à x ; x étant la quantité de peroxyde réel contenu dans l'échantillon. Supposons que nous ayons opéré sur 4 grammes de minerai et que nous ayons obtenu 5,5 d'acide carbonique, on aurait:

$$44 : 45,67 :: 5,5 : x$$

$$x = 5,47.$$

Ainsi 4 grammes de minerai manganésifère, contenant 5,47 de peroxyde, 100 parties de ce minerai doivent contenir 86,7.

MERCURE

Syn. anglais, Quicksilver, Mercury.
 — allemand, Quecksilber.

Le mercure est un métal qui est liquide à la température ordinaire, d'une couleur blanc d'argent très brillant; il est très brillant, inodore, sans saveur; sa densité est 13,598. Il entre en ébullition à 360° et la densité de sa vapeur est 6,97. Le mercure est presque inaltérable à l'air, il émet des vapeurs à la température ordinaire. Il se solidifie à — 40° centigrades. On le retire en majeure partie d'Espagne, d'Autriche, de Californie et du Mexique.

Le mercure que l'on trouve dans le commerce est généralement très pur; cependant, il contient parfois du *plomb*, de l'*étain*, du *bismuth* et aussi du *cuivre*.

On découvre facilement ces impuretés: en effet, le mercure pur n'adhère pas au verre, à la porcelaine ou à d'autres surfaces semblables; de sorte que si on le projette dans un plat de porcelaine, les globules sont sphériques, et conservent leur forme lorsqu'on les agite; tandis que s'il est falsifié avec un des métaux nommés ci-dessus, les globules, au lieu de rester sphériques, adhèrent à la surface, ou sont en masses ovales ou irrégulières, *faisant la queue*, c'est-à-dire, laissant des traces métalliques sur la porcelaine ou le verre, ce qui indique immédiatement la présence d'impuretés.

Le mercure pur, quand on le verse dans un tube de verre fermé à une extrémité, présente une surface convexe, tandis que, s'il contient d'autres métaux amalgamés, la surface est plane ou concave. Le mercure qui contient 1/4000 de plomb, présente une surface plane, quand on le verse dans un tube de verre; cette propriété fait souvent employer cet amalgame pour la fabrication des thermomètres et autres instruments. L'objection que l'on fait à l'emploi de cet amalgame dans les tubes thermométriques de petit diamètre, est que la colonne de mercure se meut avec difficulté, parce qu'il adhère au verre; de plus, il se divise souvent en deux ou plusieurs portions qui restent suspendues dans le tube capillaire, et mettent obstacle à des indications exactes; il est quelquefois difficile ou même impossible de réunir ces diverses portions de mercure en une seule colonne, même en communiquant à l'instrument un rapide mouvement centrifuge.

Quand la surface du mercure se ternit, ou se recouvre d'une pellicule, d'une poudre noire, quand il ne se sépare pas

en globules ronds et brillants, c'est un indice assuré de son impureté.

La distillation est un moyen facile de séparer le mercure des autres métaux auxquels, il peut être mêlé. On peut effectuer la distillation dans un tube de fer recourbé ou dans une cornue de même métal, munie d'un tube de fer recourbé, communiquant avec un récipient refroidi; on peut même employer de fortes cornues de verre; les impuretés restent dans la cornue.

Quand on distille le mercure dans une cornue de verre, il est bon de lui mélanger environ un tiers ou un quart de son poids de limaille de fer, et le col de la cornue doit communiquer avec un récipient à moitié plein d'eau; l'extrémité de la cornue doit être disposée de façon à atteindre la surface de l'eau sans y plonger. Si le col de la cornue est trop court, on peut obvier à cet inconvénient en y adaptant un tube de verre ou un rouleau de papier.

M. *Millon* a remarqué que la présence de certains métaux, comme le plomb et l'étain, s'opposent d'une façon notable à la distillation du mercure, tandis que d'autres métaux au contraire tels que le platine et le fer la facilitent.

M. *Barreswill* a montré que cet effet est dû, dans le premier cas, à une pellicule d'oxyde, provenant de métaux oxydables, laquelle recouvrant la surface du mercure met obstacle à sa volatilisation. Une couche d'huile ou de résine produirait le même effet.

Quand le mercure contient de l'*arsenic* ou du *zinc*, une portion du zinc et la totalité de l'arsenic passent avec le mercure à la distillation.

Dans ce cas, on traite le mercure par l'acide nitrique dilué, et on agite bien le tout; l'arsenic et le zinc, et d'ailleurs tous les métaux que contient le mercure, peuvent être ainsi éliminés à l'état d'azotates, excepté l'étain. Dans ce dernier cas on emploie l'acide chlorhydrique et on chauffe légèrement: l'étain est transformé en chlorure.

On reconnaît la présence de l'arsenic dans la solution ci-dessus, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers la solution et en recueillant le sulfure formé sur un filtre. On chauffe ce sulfure au chalumeau avec de l'acétate de soude sur un charbon; s'il se dégage une odeur alliécée, infecte, due à la production d'oxyde de cacodyle, c'est un indice de la présence de l'arsenic.

OXYDE MERCURIQUE OU BIOXYDE DE MERCURE (*oxyde rouge de mercure précipité*). — Le bioxyde de mercure se présente ordinairement sous forme d'une poudre cristalline, d'une couleur rouge ou rouge orangé, qui devient jaunâtre quand on la réduit en poudre très fine; il est peu

soluble dans l'eau, et sa solution verdit le sirop de violette. Quand on le chauffe le peroxyde de mercure brunit, mais il redevient rouge par refroidissement.

A 400° il se décompose en mercure qui se condense sur les parois froides et en oxygène qui se dégage.

Le bioxyde de mercure est quelquefois falsifié avec du *minium*, de la *mine orange* ou de la *brique pilée*. On reconnaît cette fraude, on en chauffe une faible quantité dans un petit tube à essai de verre peu fusible, jusqu'à ce que le bioxyde de mercure soit complètement décomposé; s'il y a du plomb, il restera un résidu de protoxyde de plomb; ou s'il y a de la brique pilée, cette dernière restera inaltérée dans le tube; on peut encore chauffer une petite quantité de peroxyde de mercure sur un charbon à l'aide du chalumeau, il restera sur le charbon le plomb ou la brique pilée, si le sel suspect en contenait. On ajoute aussi quelquefois à l'oxyde mercurique des poudres végétales: il suffit dans ce cas d'agiter le sel avec une assez grande quantité d'eau: les poudres végétales, plus légères, surnagent et l'oxyde tombe au fond du vase.

PROTOCHLORURE DE MERCURE (*chlorure mercureux*, *Calomel*, *Mercure doux*). — Le calomel est une combinaison de mercure avec le chlore; il est blanc, inodore, sans saveur, cristallin, demi-transparent, volatilisable par la chaleur, un peu moins rapidement que le sublimé corrosif.

On le rencontre presque toujours en poudre très fine et il est appelé calomel à la vapeur. On l'obtient sous cette forme par la condensation brusque qu'on lui fait subir après l'avoir volatilisé. On désigne sous le nom de *précipité blanc* une autre variété de chlorure mercureux obtenu par voie humide, en précipitant par l'acide chlorhydrique une solution de nitrate mercureux.

Pulvérisé, il a une belle couleur blanche, et devient gris ou noirâtre sous l'action de la lumière solaire qui lui fait subir une réduction partielle. Il est à peu près insoluble dans l'eau froide et se dissout dans 12,000 parties d'eau bouillante.

Le calomel est souvent falsifié par un mélange de diverses poudres blanches, comme la *craie*, le *sulfate de baryte*, la *céruse*, et il est quelquefois altéré par du *sublimé corrosif* que des lavages incomplets lui ont laissé; on le falsifie encore avec du *sel ordinaire* et *sel ammoniac*.

On découvre facilement les impuretés fixes en volatilisant complètement le calomel par la chaleur et en pesant le résidu.

Pour déterminer la nature des impuretés fixes, on traite le résidu de la calcination par de l'acide chlorhydrique dilué.

S'il reste un résidu insoluble, c'est du sulfate de plomb, ou de baryte. On distingue ces derniers l'un de l'autre en humectant le résidu insoluble avec du sulfhydrate d'ammoniaque : le résidu noircira s'il est formé de sulfate de plomb, tandis qu'il restera blanc, s'il est constitué par du sulfate de baryte. Si, en traitant le résidu par l'acide chlorhydrique, il se produit une effervescence, c'est une indice de la présence d'un carbonate, de chaux (craie), ou de plomb (céruse). Le même essai indiqué ci-dessus par le sulfhydrate d'ammoniaque les distinguera l'un de l'autre : si c'est du carbonate, de plomb, le résidu noircira, et si c'est du carbonate de chaux, il restera blanc.

On peut aussi dissoudre le résidu laissé après la calcination, dans l'acide chlorhydrique, et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers la solution ; s'il y a du plomb, il se produira un précipité noir de sulfure de plomb ; la liqueur filtrée neutralisée par l'ammoniaque et traitée par l'oxalate d'ammoniaque donne un précipité blanc d'oxalate de chaux, si le calomel était falsifié avec de la craie ; il en serait de même de la solution primitive, si elle n'avait rien donné par l'hydrogène sulfuré. C'est que dans ce cas, il n'y aurait pas de plomb.

La présence du sublimé corrosif est toujours une impureté accidentelle, provenant d'une préparation défectueuse ou peu soignée. On reconnaît la présence dans le calomel de cette substance vénéneuse en versant de l'alcool froid sur un poids donné de l'échantillon, et en jetant le tout sur un filtre. L'alcool froid dissout le sublimé corrosif, et passe à travers le filtre, tandis que le calomel reste sur le filtre.

La liqueur filtrée essayée par une solution de nitrate d'argent donnera un précipité blanc de chlorure d'argent ; ou bien on obtiendra un précipité noir de sulfure de mercure si on la traite par le sulfhydrate d'ammoniaque.

L'iodure de potassium donnera un précipité rouge de bi-iodure de mercure. En ajoutant de la potasse caustique à la liqueur, le sublimé corrosif (s'il y en a) produira un précipité jaune ou brun rougeâtre d'hydrate d'oxyde de mercure.

BICHLORURE DE MERCURE (*sublimé corrosif*). — Le sublimé corrosif est le résultat de la combinaison du mercure avec le chlore. Il est doué d'une saveur métallique nauséuse, désagréable et persistante. On le rencontre généralement dans le commerce en masses blanches, aciculaires, imparfaitement cristallisées, demi-transparentes, convexes, unies et brillantes d'un côté ; concaves et remplies de petits cristaux confus de l'autre côté. Quelquefois aussi on le rencontre en petits cristaux détachés qui s'effleurissent

au contact de l'air. C'est un poison très violent, sa densité est 6,50.

Le sublimé corrosif est généralement pur. Chauffé au rouge, il se liquifie et se volatilise complètement. A une température moins élevée, il se volatilise encore, mais sans subir la fusion. Il doit se dissoudre complètement dans l'éther sulfurique, ainsi que dans trois parties d'alcool froid. Il est complètement soluble dans l'eau, et l'éther l'enlève de sa solution aqueuse. S'il contient du calomel, il reste un résidu quand on le dissout dans l'eau, le calomel étant insoluble dans ce véhicule.

La solution aqueuse de sublimé corrosif est décomposée et précipitée par l'eau de chaux, ou par une solution de potasse sous forme d'un précipité jaune complètement volatilisable par la chaleur. Tout résidu est une impureté, dont on peut directement déterminer la quantité par la balance, un excès d'ammoniaque caustique produit dans une solution de bichlorure de mercure, un précipité blanc de chloroamidure de mercure ou sel alembroth insoluble

MÉTAL BLANC

Syn. anglais, German silver, Packong.

Ces alliages sont formés par du nickel, du cuivre et du zinc en proportions diverses et contenant quelquefois un peu de plomb et de fer, comme l'indique le tableau suivant.

	MALLECHORT 1 ^{re} qualité argenteur.	ORDINAIRE.		ELECTRUM.		TUTENAG.		PACKLONG.	POUR la fonderie.	TOMIAC.
Nickel.	25	23,8	20,68	29,0	31,4	27,15	13,0	31,6	23,14	97
Zinc.	25	18,9	24,13	19,4	19,9	27,00	25,0	25,4	18,52	2
Cuivre.	50	59,3	55,19	51,6	45,7	45,85	57,4	40,4	55,55	"
Fer.	"	"	"	"	"	"	9,0	2,6	"	"
Plomb.	"	"	"	"	"	"	"	"	2,83	"
Arsenic.	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1
	100	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100

Le ciment employé pour souder le métal blanc est formé de cinq parties de métal blanc et de quatre parties de zinc. L'alliage lorsqu'il est fondu est coulé en feuilles minces puis réduits en poudre.

Analyse du métal blanc. — On dissout dans de l'acide nitrique pur 2^{gr},05 de l'alliage. Lorsque la dissolution est complète on élimine l'excès d'acide par évaporation et on étend la solution d'une grande quantité d'eau. Il est à observer que pendant la dissolution le métal blanc, s'il est plaqué d'argent sera attaqué d'une façon inégale et l'acide dissoudra plus rapidement l'alliage à la partie inférieure, laissant l'argent en couche mince. Avant que le tout ne soit dissous, on examine ce dépôt d'argent et s'il a une surface polie des deux côtés, l'argent a été déposé par un procédé électro-chimique ; dans le cas contraire, l'objet essayé a été plaqué par le procédé ordinaire. Lorsqu'on a déterminé ce point et lorsque le tout a été dissous, on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution pour précipiter l'argent et on chauffe le tout modérément, de manière à agglomérer en masse le précipité de chlorure d'argent ; on le recueille ensuite sur un filtre aussi petit que possible, on le lave, on le dessèche avec soin et on le calcine dans un petit creuset de porcelaine ; on fait brûler séparément le filtre sur le couvercle du creuset. Lorsque la masse a été fondue, puis refroidie, on pèse le chlorure d'argent ; 145,05 de chlorure d'argent représentent 108 d'argent, ou chaque gramme de chlorure contient 0,7526 d'argent.

On peut aussi déterminer la proportion d'argent avec une solution titrée d'acide chlorhydrique (voir *Essai de l'argent*).

La liqueur séparée par filtration du chlorure d'argent est ensuite traitée par un courant d'hydrogène sulfuré qu'on y fait passer jusqu'à refus. On sépare par filtration le précipité noir produit ; on le lave et on le fait digérer dans de l'acide nitrique concentré, on ajoute ensuite à la solution de l'acide sulfurique qui précipitera le plomb si ce métal est présent.

Si c'est le cas, on évapore le tout à siccité et on chauffe un peu plus fortement vers la fin de l'opération pour chasser l'excès d'acide employé. On traite par l'eau la masse sèche qui laisse le sulfate de plomb indissous ; on le recueille sur un filtre, on le lave, on le sèche, on le calcine légèrement dans un creuset de porcelaine et on le pèse. 152 de sulfate de plomb contiennent 104 de plomb ; ou chaque gramme de sulfate de plomb contient 0,75565 de plomb.

A la liqueur séparée par filtration du sulfate de plomb, — ou si ce métal est absent, à la solution nitrique du sulfure produit par l'hydrogène sulfuré, — on ajoute de la potasse qui précipitera le cuivre sous forme de protoxyde ; on fait bouillir le tout et on recueille sur un filtre le précipité d'oxyde de cuivre ; on le lave avec de l'eau chaude, on le sèche, on le calcine et on le pèse immédiatement après refroidissement ; on conserve le creuset bien fermé pour éviter l'ab-

sorption de l'humidité. 59,75 de protoxyde de cuivre contiennent 51,75 de cuivre ou chaque gramme de protoxyde contient 0,7987 de cuivre.

On fait bouillir la liqueur séparée par filtration du précipité produit par l'hydrogène sulfuré pour en chasser le gaz ; lorsque toute odeur a disparu on verse du carbonate de soude dans la liqueur et on fait bouillir le tout pendant quelques minutes ; le zinc et le nickel sont précipités. On recueille le précipité sur un filtre et on le dissout dans l'acide acétique qui convertit le nickel et le zinc en acétates. La solution doit contenir un excès d'acide acétique. On fait alors passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution, le zinc est précipité à l'état de sulfure de zinc, tandis que le nickel reste en solution.

On sépare par filtration le précipité de sulfure de zinc ; on le lave et on le redissout dans l'acide chlorhydrique ; on l'en précipite ensuite à l'état de carbonate de zinc par une solution de carbonate de soude. On recueille le précipité sur un filtre, on le lave, on le sèche et on le calcine. La calcination le convertit en oxyde de zinc et on le pèse à cet état. 40,75 d'oxyde de zinc contiennent 52,75 de zinc, ou un gramme d'oxyde contient 0,8027 de zinc.

La liqueur séparée par filtration du sulfure de zinc contient le nickel ; une partie de ce dernier métal est contenue aussi dans la solution d'où on a précipité le zinc et le nickel par le carbonate de soude, comme il a été dit dans le paragraphe précédent. Par conséquent, on mélange les deux liqueurs et on précipite la totalité du nickel au moyen d'une solution de potasse caustique, qui produit un précipité volumineux, vert pomme, d'hydrate de protoxyde de nickel. On chauffe le tout, puis on jette le précipité sur un filtre, on le lave à l'eau bouillante, on le sèche, on le calcine et on le pèse. 57,5 d'oxyde de nickel contiennent 28 de nickel, ou 1 gramme d'oxyde contient 0,7857 de nickel.

MIEL

Syn. anglais, Honey.
— allemand, Honig.

Le miel est une substance sucrée produite par l'abeille. Il est d'une consistance demi-fluide, blanc, jaune ou brun ; il possède quelquefois une saveur aromatique ; le miel brun est généralement doué d'une saveur âcre, désagréable.

Il y a plusieurs sortes de miels. Les plus estimés sont les miels de Narbonne, d'Angoulême et d'Orléans. Le moins estimé est le miel de Bretagne.

Voici le meilleur mode de purification du miel : on le dissout dans son poids d'eau et l'on fait bouillir sans écumer ; on retire du feu et, après refroidissement, on verse le tout sur un blanchet préalablement recouvert d'une couche de 2 centimètres d'épaisseur de sable blanc, fin et bien lavé. La solution de miel qui filtre a la couleur du vin blanc ; on lave avec de l'eau froide le sable du blanchet et on fait évaporer la liqueur en consistance de sirop.

Le miel est quelquefois falsifié avec de la craie, mais plus souvent avec *diverses farines*, du sirop de *glucose*, des *mucilages*, de la *mélasse*, etc., etc. Ces falsifications sont faciles à reconnaître en dissolvant un poids donné du miel dans l'eau froide ; la craie ou les autres substances insolubles se déposent et peuvent être séparées par décantation. Si l'acide chlorhydrique produit une effervescence, cela indique la présence de la craie ; si la solution d'iode lui communique une couleur bleue, cette coloration est due à la présence de l'amidon ou de la farine.

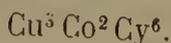
Si du sirop de glucose se trouve mélangé au miel, on en reconnaît la présence par les procédés décrits à l'article *Sucre*.

On doit rejeter le miel qui a été conservé plus d'un an, qui est devenu sirupeux ou dont la saveur est légèrement acide ou piquante ; c'est pour prévenir cette altération qu'on y ajoute souvent de la farine ou de l'amidon. Quand on chauffe le miel qui a subi ce traitement, il se liquéfie tout d'abord et par le refroidissement il devient solide et dur.

MINÉRAI DE COBALT

Syn. anglais, Cobalt ores.

Analyse des minerais de cobalt contenant du cobalt, du nickel et du fer (Liebig). — On ajoute à la solution acide et chaude de l'ammoniaque jusqu'à réaction légèrement alcaline, puis on ajoute du succinate ou du benzoate d'ammoniaque pour précipiter le fer. On précipite la liqueur filtrée par la potasse et on filtre. On lave les oxydes de cobalt et le nickel à diverses reprises ; on les dissout dans du cyanure de potassium pur, puis on les fait bouillir avec un excès d'oxyde de mercure récemment précipité. On filtre, on sature par l'acide acétique ; on fait bouillir, puis on ajoute du sulfate de cuivre et on fait bouillir de nouveau. Le précipité a la formule suivante :



On le recueille et on le calcine pour détruire le cyanogène ; on le dissout dans l'eau régale et on sépare le cuivre par l'hydrogène sulfuré ; on redissout ce précipité et on précipite l'oxyde de cuivre par la potasse. On calcule la proportion du cobalt d'après celle du cuivre ; 5 équivalents de cuivre équivalent à 2 de cobalt.

Extraction du cobalt et du nickel de leurs minerais. — La méthode suivante est employée dans une usine à Birmingham : le minerai employé est formé principalement par des sulfo-arseniures métalliques et contenant généralement 6 p. 100 de nickel et 3 p. 100 de cobalt. On mélange le minerai avec une petite quantité de carbonate de chaux et de spath-fluor et on chauffe le tout au rouge blanc dans un fourneau à réverbère ; la masse fond à cette haute température, et une scorie vient flotter à la surface d'une masse fluide d'aspect métallique ; on laisse écouler du fourneau la matière liquide par une ouverture particulière, et on l'arrose avec de l'eau pour pouvoir la réduire plus facilement en morceaux. L'expérience a montré que quand la scorie est d'une couleur terne, c'est une marque de la présence du fer ; mais si sa surface est noire et brillante, c'est une preuve qu'elle est exempte de ce métal. On réduit la masse métallique en poudre très fine et on la calcine au rouge vif dans un fourneau ; on surveille constamment la température et on la règle de manière à éviter la fusion ; on chasse ainsi une quantité considérable d'acide arsénieux. L'air ayant un libre accès jusqu'à la masse, celle-ci s'oxyde, et son poids diminue. La calcination, qui dure environ douze heures, est prolongée jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de fumées blanches ; puis on traite par l'acide chlorhydrique le résidu qui se dissout presque complètement ; on dilue le liquide avec de l'eau, puis on ajoute du lait de chaux et du chlorure de chaux pour précipiter le fer et l'arsenic. On jette le précipité après l'avoir lavé avec soin. On fait passer dans la liqueur, jusqu'à saturation, un courant d'hydrogène sulfuré qui a passé dans un flacon laveur ; on cesse de faire passer l'hydrogène sulfuré quand quelques gouttes d'ammoniaque, ajoutées à une petite portion de la liqueur filtrée, donnent un précipité noir ; si l'hydrogène sulfuré ne se trouvait pas en excès, le précipité produit par l'ammoniaque serait vert. On lave le précipité et on le jette, puis on fait passer dans les eaux de lavage un courant d'hydrogène sulfuré. On précipite alors le cobalt avec une solution d'hypochlorite de chaux. Le précipité lavé, séché, puis chauffé au rouge est considéré comme un oxyde de cobalt ; une partie est vendue sous cette forme. On en chauffe une autre partie au rouge blanc ; par ce traitement, l'oxyde perd de son poids, mais

augmente de densité; il est vendu comme protoxyde de cobalt.

On traite par du lait de chaux le liquide duquel on a précipité le cobalt; il se forme un précipité de nickel à l'état d'hydrate. Ce précipité est lavé, séché, et porté au rouge; puis on le mélange avec du charbon et à l'aide d'une forte chaleur, on le réduit à l'état de nickel spongieux qui sert dans la fabrication du maillechort.

L'oxyde de cobalt ainsi préparé est d'une remarquable pureté.

Réduction de l'oxyde de cobalt.— On pèse exactement le tube de verre muni d'une boule et relié au tube en U *b* (fig. 56.)

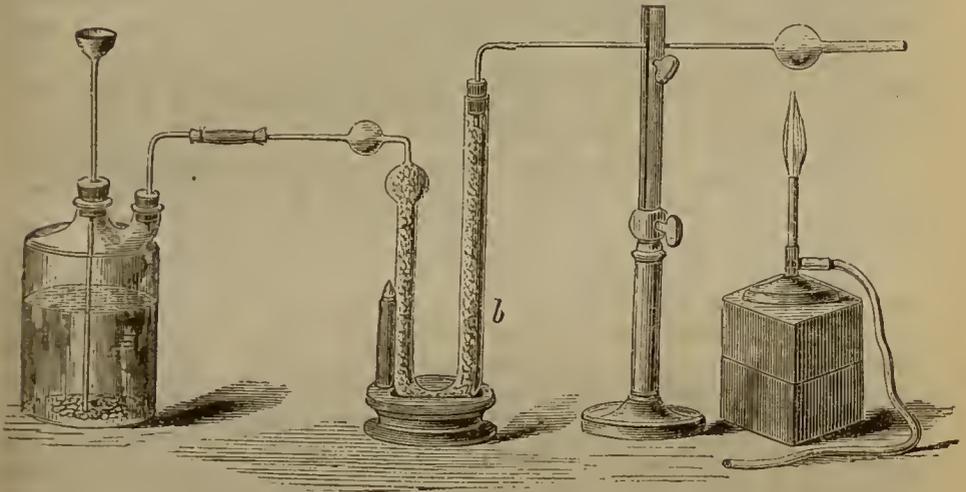


Fig. 36.

contenant le chlorure de calcium; on introduit une quantité connue d'oxyde préalablement pesée; puis on note exactement de nouveau le poids du tube à boule. On fait passer un courant d'hydrogène qui se dessèche en passant dans le tube en U et qui passe à travers tout l'appareil, puis on chauffe la boule contenant l'oxyde; on doit chauffer d'abord doucement, puis on élève graduellement la température au rouge qui est nécessaire pour empêcher le métal réduit de devenir pyrophorique et, par conséquent, de s'enflammer au contact de l'air. L'hydrogène réduit l'oxyde métallique en donnant naissance à de l'eau qui s'échappe sous forme de vapeur. Lorsque l'eau a cessé de se former, on cesse de chauffer la boule et on laisse refroidir, tout en continuant à faire passer le courant d'hydrogène; on pèse ensuite le tube à boule et de la quantité du métal réduit obtenu, on calcule

la quantité contenue dans la quantité du protoxyde précipité. Si la température n'a pas été suffisamment élevée, le cobalt réduit s'oxydera à la température ordinaire; mais si on l'a chauffé au rouge, il n'absorbe l'oxygène que très lentement.

Précipitation à l'état de sulfure. — On ajoute à la solution du sel ammoniac, puis un léger excès d'ammoniaque et finalement du sulfhydrate d'ammoniaque jusqu'à cessation de précipité. Le sulfure de cobalt qui en résulte est lavé avec de l'eau contenant un peu de sulfhydrate d'ammoniaque, puis mis à digérer avec de l'eau régale et précipité par la potasse, précisément comme le sulfure de nickel. L'oxyde hydraté, après avoir été lavé, séché et calciné, est réduit par l'hydrogène de la façon susindiquée. *Rose* dit que, en présence des sels ammoniacaux, le cobalt doit toujours être précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Séparation de l'oxyde de cobalt des oxydes de nickel, de zinc et de chrome.

A. *Du nickel.* — Plusieurs méthodes ont été proposées par différents chimistes mais jusqu'à ces derniers temps le procédé de *Philipp*s a été préféré, voici ce procédé :

α. *Méthode de Philipp*s. — Les oxydes sont dissous dans un acide et la solution sursaturée avec de l'ammoniaque, après avoir ajouté une quantité suffisante de sel ammoniac pour prévenir toute précipitation; la solution qui a une belle couleur bleu ciel est largement étendue d'eau privée d'air par ébullition. On ajoute à la solution chaude de la potasse caustique et le vase est fermé avec un bouchon. L'oxyde de nickel est précipité et l'oxyde de cobalt reste en solution dans la liqueur. Lorsque le nickel s'est déposé, la liqueur surnageante, qui doit avoir une couleur rose rouge, est filtrée et l'oxyde de nickel lavé à l'eau chaude, calciné et pesé. L'oxyde de cobalt de la liqueur est précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Voici pour quelle raison on doit diluer la solution des oxydes avec l'eau privée d'air. C'est que l'oxyde de cobalt dans une solution ammoniacale est changé en peroxyde de cobalt qui se précipitant sous forme d'une poudre noire souillerait l'oxyde du nickel. Plus la solution est diluée moins l'oxyde de cobalt s'oxyde. Lorsqu'une grande quantité de sel ammoniac est présente, la quantité de potasse caustique nécessaire pour précipiter l'oxyde de nickel est très considérable. Selon *Frésenius* la séparation par cette méthode n'est pas complète. Le cobalt contient toujours des traces de nickel et le nickel précipité contient souvent des traces de cobalt.

3 *Méthode de Liebig.* — Elle est fondée sur les considérations suivantes :

Lorsqu'un sel de cobalt est chauffé avec du cyanure de potassium et un excès d'acide cyanhydrique il est changé en percyanure de cobalt et de potassium ($\text{Co}_2 \text{Cy}_6 \text{K}_3$) dont la solution ne doit subir aucune décomposition par l'ébullition avec les acides minéraux. D'autre part le précipité produit par le cyanure de potassium dans des solutions de sel de nickel est redissous par le cyanure de potassium, mais la solution est décomposée par l'acide sulfurique dilué, le cyanure de nickel étant précipité.

En conséquence, lorsqu'un mélange de sels de cobalt et de nickel contenant un acide libre est traité avec un excès de cyanure de potassium et légèrement chauffé, on obtient en solution le cyanure double de nickel et de potassium et du cobalticyanure de potassium ($\text{Ni Cy} + \text{K Cy} + \text{Co}_2 \text{Cy}_6 \text{K}_3$) et en ajoutant de l'acide sulfurique dilué dans la solution froide, trois cas pourraient se présenter.

1° Si le cobalt et le nickel existent dans la solution dans la proportion en poids de 2 de cobalt contre 3 de nickel, nous avons dans la solution $3(\text{Ni Cy}, \text{KCy}) + \text{Co}_2 \text{Cy}_6 \text{K}_3$ et les 3 équivalents de nickel remplaçant les 3 équivalents de potassium dans le cobalticyanure de potassium produisent du cobalticyanure de nickel ($\text{Co}_2 \text{Cy}_6 \text{Ni}_3$) sous forme de précipité blanc bleuâtre ne laissant en solution aucune trace de nickel ou de cobalt.

2° Si la solution contient moins de nickel que la quantité qui correspond aux proportions ci-dessus, une certaine quantité de cobalticyanure de potassium reste en solution tandis que le cobalticyanure de nickel est encore précipité.

3° Si la solution contient plus de nickel que la quantité correspondante aux proportions ci-dessus, du cobalticyanure de nickel est encore précipité en même temps que l'excès de cyanure de nickel qui, par une longue ébullition avec l'acide chlorhydrique est complètement converti en chlorure de nickel qui reste en solution.

Le cobalticyanure de nickel, quoique insoluble dans l'acide chlorhydrique est décomposé par l'ébullition avec la potasse caustique en protoxyde de nickel et cobalticyanure de potassium soit :



et le chlorure de nickel est aussi décomposé par la potasse en protoxyde de nickel et chlorure de potassium. De là la méthode suivante d'analyser les mélanges de nickel et de cobalt qui est applicable à toutes les proportions.

On ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution des mé-

taux puis du cyanure de potassium en excès jusqu'à ce que le précipité d'abord formé se redissolve. On fait bouillir le tout, ajoutant de temps en temps de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'il cesse de se dégager de l'acide cyanhydrique. On ajoute alors de la potasse caustique en excès et l'ébullition est continuée jusqu'à ce que le protoxyde de nickel hydraté soit complètement précipité. Alors on filtre, le liquide filtré contient tout le cobalt sous forme de cobaltocyanure de potassium. Il est évaporé à siccité avec un excès d'acide nitrique, le résidu est fondu et traité par l'eau chaude. Le peroxyde de cobalt reste, on le dissout dans l'acide chlorhydrique et la solution est traitée comme il a été dit plus haut.

Lorsqu'un mélange des deux oxydes est dissous dans l'acide cyanhydrique et la potasse et la solution tenue à l'ébullition le cobalt est changé en cobaltocyanure de potassium et le nickel en protocyanure de nickel et de potassium; tout le cyanogène est enlevé de ce dernier par l'*oxyde de mercure* par lequel le nickel est précipité sous forme d'oxyde. L'oxyde de mercure n'apporte aucun changement dans le composé cobaltique.

Au lieu d'ajouter de l'oxyde de mercure à la solution froide des cyanures mêlés, celle-ci peut être sursaturée avec le chlore et le protocyanure de nickel qui en résulte est de nouveau dissous par la potasse caustique. Le chlore est sans action sur le composé de cobalt tandis que le composé de nickel est décomposé et tout le nickel est précipité sous forme de peroxyde noir. L'opération ne doit pas être faite à chaud, autrement du sesquioxyde de cobalt est précipité avec le nickel. On doit avoir soin que pendant l'introduction du chlore, la liqueur soit maintenue fortement alcaline.

Lorsqu'on analyse des minerais de nickel qui ne contiennent que de petites quantités de cobalt, on doit employer un excès considérable d'acide chlorhydrique pour précipiter les cyanures dissous dans le cyanure de potassium; et le mélange doit être maintenu à l'ébullition pendant une grande heure.

γ Méthode de Rose. — Cette méthode est fondée sur la tendance plus grande qu'a le protoxyde de cobalt de passer à un degré supérieur d'oxydation.

Les deux métaux sont dissous dans l'acide chlorhydrique, la solution doit contenir un excès suffisant d'acide libre, elle est diluée avec beaucoup d'eau; si on a opéré sur 1 gramme à 1^{sr},50 d'oxyde, on devra ajouter à la solution environ 2 pintes d'eau. Comme le cobalt possède un pouvoir colorant plus considérable que le nickel non seulement

en perles mais encore en solution, la solution diluée est de couleur rose même lorsque la quantité de nickel présente excède de beaucoup celle du cobalt. On fait alors passer pendant plusieurs heures un courant de chlore à travers la solution (M. *Henry* recommande une solution de biome ajoutée à la solution jusqu'à ce qu'elle en répande fortement l'odeur. Il trouve que cela réussit aussi bien qu'avec le chlore et le procédé est moins désagréable) et la partie du flacon qui est au-dessus du liquide doit rester remplie de gaz après que le courant a cessé.

On ajoute alors du carbonate de baryte en excès et on laisse le tout au repos pendant douze à dix-huit heures en agitant fréquemment; le peroxyde de cobalt précipité et l'excès de carbonate de baryte sont soigneusement lavés à l'eau froide et dissous dans l'acide chlorhydrique chaud. Après la séparation de la baryte par l'acide sulfurique, le cobalt est précipité par l'hydrate de potasse, et, après avoir été lavé et séché est réduit par l'hydrogène.

Le liquide qui a été par filtration de l'oxyde de cobalt est de pure couleur verte, il est libre de toute trace de cobalt. Après la séparation de la baryte par l'acide sulfurique, l'oxyde de nickel est précipité par la potasse caustique. Pour avoir des résultats exacts il est absolument nécessaire d'attendre longtemps, douze ou même dix-huit heures après l'addition du carbonate de baryte, parce que la précipitation de l'oxyde de cobalt est fort lente.

δ *Autre méthode.* — Les deux oxydes sont couverts d'acide cyanhydrique et de la potasse ajoutée jusqu'à ce qu'une portion reste indissoute. La solution est tenue à l'ébullition pendant un quart d'heure, on ajoute alors de l'oxyde de mercure hydraté humide jusqu'à ce qu'une portion reste indissoute; un précipité vert apparaît contenant le nickel avec l'excès d'oxyde de mercure. Par calcination on a de l'oxyde de nickel pur. On ajoute de l'acide acétique au liquide filtré pour faciliter la réaction et on le précipite avec le vitriol bleu. Le précipité bleu contient tout le cobalt; il est séché, calciné et redissous dans l'acide chlorhydrique. On précipite de cette dissolution le cuivre par l'hydrogène sulfuré et du liquide filtré le cobalt par la potasse. La méthode est basée sur ce fait que le nickelocyanure de potassium est décomposé par l'oxyde de mercure tandis que le cobaltocyanure de potassium n'éprouve aucune altération.

B. *De l'oxyde de zinc.* — L'oxyde de zinc peut être séparé de l'oxyde de cobalt par le procédé *Liebig* avec le cyanure de potassium.

Le cobaltocyanure de zinc est dissous dans l'acide chlorhydrique bouillant et on obtient une solution claire. On

ajoute de la potasse caustique et l'on fait bouillir, le cobalt et le zinc sont retenus en dissolution, le premier à l'état de cobaltienanure de potassium et le second à l'état d'oxyde. On précipite le zinc de la solution par l'hydrogène sulfuré (*Brunner*). Les méthodes de *Berzelius* et *Ullgren* pour la séparation de l'oxyde de nickel d'avec l'oxyde de zinc peuvent de même être employées pour la séparation de l'oxyde de cobalt.

C. *De l'oxyde de chrome*. — Elle est effectuée de la même manière que la séparation de l'oxyde de nickel d'avec l'oxyde de chrome.

MINÉRAIS DE CUIVRE

Syn. anglais, Copper.
— allemand, Kupfer.

A. Minerais oxydés, comprenant l'oxyde, le sous-oxyde, la *malachite* et le *phosphate de cuivre* (*Mohr*).

Selon la richesse du minerai à essayer, on chauffe avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique faible de 5 à 10 grammes du minerai réduit en poudre impalpable; on fait bouillir le mélange, on évapore à siccité, puis on le chauffe jusqu'à ce qu'il cesse de donner des vapeurs. Le cuivre se transforme en sulfate non décomposable par une chaleur modérée et très soluble dans l'acide sulfurique, au contraire, le fer se trouve converti en sous-sulfate ferrique légèrement soluble et le plomb en sulfate insoluble. L'*étain* et l'*antimoine* sont transformés par l'acide nitrique en oxydes qui résistent à l'action du dissolvant. Lorsque la capsule est refroidie on ajoute de l'eau distillée, on fait bouillir la solution et on filtre. La liqueur filtrée contient tout le cuivre et de petites quantités de sulfate ferrique. En traitant cette solution par du *zinc*, le sel de fer est réduit et le cuivre précipité par l'ébullition à l'état métallique. Pour être certain de la précipitation complète du métal, il suffit d'ajouter une petite quantité d'une solution d'hydrogène sulfuré à une goutte du liquide surnageant. Pour débarrasser le cuivre de l'excès de zinc on traite la poudre par l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il cesse de se dégager des bulles d'hydrogène. On lave avec de l'eau distillée bouillante le métal débarrassé du zinc; on doit éviter l'action de l'air lorsque la solution est acide, car une certaine quantité de cuivre se dissoudrait; on évite cet inconvénient en faisant rapidement le lavage. Le cuivre réduit est desséché à l'étuve jusqu'à ce qu'il cesse de perdre de son poids.

La présence dans le minerai du *zinc*, du *manganèse*, du *fer*, du *cobalt* et du *nickel* ne nuit pas à la précision de l'analyse, car aucun de ces métaux n'est précipité par le zinc.

B. *Minerais sulfurés*. — On doit répéter à diverses reprises le traitement par l'acide sulfurique et l'acide nitrique en desséchant et en calcinant le métal après chaque traitement à l'acide. Cette méthode d'après l'auteur a l'avantage d'être applicable à tous les minerais quelque soit leur composition, et de ne pas nécessiter une analyse qualitative préliminaire.

En second lieu le cuivre est séparé des métaux *plomb*, *étain*, *antimoine*, dont on le débarrasse avec difficulté par les méthodes ordinaires, tandis que quatre métaux *zinc*, *fer*, *cobalt*, *nickel* n'ont aucune influence sur l'exactitude du dosage et peuvent être négligés.

Méthode de Lovel pour doser le cuivre. — C'est une modification de la méthode proposée par *Fuch* pour l'analyse quantitative du fer (voir *Fer*). On introduit la solution cuprique dans un flacon bouchant à l'émeri, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce que le liquide prenne une couleur bleue transparente, et on remplit le flacon avec de l'eau privée d'air par ébullition, on introduit une lame de cuivre très propre et soigneusement pesée dans le flacon qu'on referme immédiatement; quand la liqueur est devenue parfaitement incolore on retire la lame, on la sèche et on la pèse, la diminution en poids qu'elle a subie indique la quantité de cuivre qui se trouvait primitivement dans la solution; le résultat qui est très exact lorsque l'opération est bien conduite, repose sur l'abstraction d'un équivalent du cuivre de la lame par chaque équivalent d'oxyde du cuivre contenu dans la solution, pour former un équivalent de sous-oxyde de cuivre qui donne avec l'ammoniaque une solution incolore. Ce procédé demande un temps considérable et de plus n'est pas applicable en présence des métaux étrangers susceptibles d'être précipités par le cuivre.

Méthode de Cassaseca. — Elle consiste à dissoudre le minerai de cuivre dans un acide; à ajouter un excès d'ammoniaque à la solution et à comparer la teinte que donne cette solution avec celle donnée par un poids connu de cuivre pur dans les mêmes conditions.

MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES DE DOSAGE DU CUIVRE

A. *Méthode de Pelouze* (*Compte rendu*, 12 février 1816). — Ce procédé d'analyse fut suggéré à l'auteur par l'exactitude et la rapidité avec lesquelles les alliages d'argent sont analysés par le procédé découvert par Gay-Lussac. Il arriva au but par plusieurs moyens différents, tous basés principa-

lement sur le phénomène de la précipitation et la décoloration simultanée. Voici la méthode adoptée finalement par lui : on dissout dans l'acide nitrique une certaine quantité de cuivre très pur (qu'on obtient en plongeant une lame de fer dans une solution de sulfate de cuivre) ; on dilue avec de l'eau, et on ajoute un excès d'ammoniaque, on obtient ainsi une solution d'un bleu foncé. D'un autre côté, on dissout dans l'eau du sulfure de sodium et on verse la solution dans un tube gradué et divisé en dixièmes de centimètres cubes ; on chauffe la solution ammoniacale jusqu'à l'ébullition et on ajoute la solution titrée de sulfure jusqu'à ce qu'elle soit décolorée, en ayant soin d'ajouter de temps en temps un peu d'ammoniaque diluée pour remplacer celle qui a disparu par évaporation. La diminution dans l'intensité de la teinte indique que la fin de l'expérience est plus ou moins proche et le moment où il est nécessaire de n'ajouter que goutte à goutte les dernières portions de la solution de sulfure. Quand on suppose l'opération finie, on lit le nombre de divisions employées pour la décoloration et on compare avec le nombre nécessaire pour décolorer un poids égal de cuivre pur. On remarquera que la liqueur ammoniacale de laquelle le cuivre a été précipité, ne reste pas longtemps incolore, mais bleuit graduellement par la transformation partielle du sulfure de cuivre en sulfate par l'absorption de l'oxygène. Ce procédé, d'après l'auteur, permet de doser le cuivre avec une erreur ne dépassant pas 5 à 6 millièmes ; on obtient encore une plus grande précision, en complétant la décoloration avec une solution de sulfure très faible, précisément de la manière recommandée par *Gay-Lussac* dans son *Analyse des alliages d'argent par des solutions titrées de sel commun*. L'étain, le zinc, le cadmium, le plomb, l'antimoine, le fer, l'arsenic et le bismuth ne nuisent en aucune façon au succès de l'opération, car le sulfure de sodium ne réagit pas sur eux tant qu'il reste une trace de cuivre à précipiter ; il est vrai que l'auteur a trouvé que lorsque ces sulfures de zinc, de cadmium, d'étain, de plomb, de bismuth et d'antimoine se trouvent en contact avec une solution ammoniacale de sulfate de cuivre, ils la décolorent quelques-uns à froid, d'autres à chaud, ce qui prouve très bien que ces sulfures ne peuvent pas exister excepté peut-être pour un instant dans une solution de cuivre. Leur formation après la décoloration n'a aucune influence sur le résultat de l'analyse, car on juge que l'analyse est achevée lorsque le liquide est décoloré sans tenir compte du précipité qui se forme ensuite, si on y fait attention c'est seulement dans le but de se faire une idée sur la nature des métaux qui accompagnent le cuivre. Ainsi si un

alliage est formé de cuivre, de plomb, d'étain et de zinc, on reconnaît facilement la présence du zinc au précipité blanc qui succède au précipité noir de sulfure de cuivre; le plomb et l'étain étant précipités au début par l'ammoniaque. Le cadmium est précipité comme le zinc, immédiatement après le cuivre. Au moment précis où l'on observe que le liquide est décoloré, il se forme, si on continue l'addition du sulfure, un précipité d'un beau jaune de sulfure de cadmium. Si l'alliage contient de l'argent, ce métal est préalablement précipité de la solution nitrique par l'acide chlorhydrique.

Dans ce procédé de dosage du cuivre, l'ammoniaque possède l'importante propriété, outre celle de rendre la coloration plus intense, d'empêcher les sels de cuivre d'être précipités par les sulfites et les hyposulfites, et sans laquelle il aurait été probablement impossible de doser ce cuivre au moyen d'une solution de sulfure alcalin, puisque ces sels se rencontrent presque toujours dans le sulfure alcalin et qu'ils se produisent par le simple contact du sulfure avec l'air. Une solution de sulfure de sodium s'affaiblit au contact de l'air, mais l'altération est très lente et il n'est pas nécessaire de changer la solution qui peut toujours servir. La seule précaution à prendre (précaution qui s'applique à toutes les solutions titrées) consiste à déterminer avant chaque essai la force actuelle de la solution sulfurée avec un poids connu de cuivre pur. *Pelouze* conclut que cette méthode appliquée à l'analyse des minerais de cuivre donne des résultats très exacts.

B. *Méthode de C. Mohr* (*Liebig's Annalen*, XCII, p. 97). — Cette méthode est basée sur ce fait que les sels de protoxyde de cuivre sont précipités par le fer métallique, ce dernier étant converti en protoxyde. La quantité de protosel de fer est ensuite déterminée par le permanganate de potasse.

On introduit dans un flacon la solution de sel de cuivre avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique et environ un quart de son poids de chlorure de sodium pur; on ajoute alors une certaine quantité de fil de fer recuit. On ferme le flacon, la réduction commence immédiatement et on la facilite en chauffant de 35° à 57°. Tout le cuivre est séparé à l'état métallique au bout d'une heure ou deux; on s'en assure à l'aide d'une solution d'hydrogène sulfuré. On doit prendre les précautions suivantes; la solution ne doit pas être trop acide, car dans ce cas, un excès de fer se dissout, et la chaleur appliquée ne doit pas être trop élevée, car il y aurait séparation d'un protosel de fer basique sous forme d'un précipité floconneux qui n'a aucune action sur le permanganate de potasse. Lorsque la réduction est com-

plète, ce qu'on reconnaît à la limpidité du liquide, un protosel de fer s'est substitué au protosel de cuivre. On dilue le liquide contenant le cuivre pulvérulent qui s'est séparé et on traite par le permanganate de potasse une certaine quantité mesurée à l'aide d'une pipette (voyez *Fer*).

C. *Méthode de Schwartz* (*Annal. der Chemie und Pharm.*, 84).

— Elle est basée sur ce fait que le sous-oxyde de cuivre ramène le sesquichlorure de fer à l'état de protochlorure.

On ajoute à une solution de minéral dans l'acide nitrique contenue dans une capsule de porcelaine une solution de tartrate neutre de potasse ou de soude; la liqueur bleue obtenue est chauffée au bain-marie avec une solution de glucose ou de sucre de lait; on laisse prolonger l'action jusqu'à ce que la liqueur bleue devienne brune; on laisse reposer le précipité formé par du sous-oxyde de cuivre, puis on filtre et on lave jusqu'à ce que l'eau de lavage passe incolore.

On introduit dans la capsule le filtre avec son contenu et on ajoute un léger excès de sesquichlorure de fer pur avec un peu d'acide chlorhydrique; on chauffe modérément et lorsque le sous-chlorure de cuivre qui s'est formé tout d'abord est redissous, on filtre la solution dans un grand flacon et on lave soigneusement ce qui reste sur le filtre; on laisse refroidir jusqu'à 70° et on dose la quantité de protochlorure de fer avec une solution titrée de permanganate de potasse. 28 de fer trouvé à l'état de protochlorure indiquent 51,75 de cuivre.

D. *Méthode de Fleitmann* (*Liebig's Annalen*, avril 1856, p. 141).

— Quand la solution de cuivre est exempte d'acide nitrique ou de métaux nuisibles comme l'antimoine et l'arsenic, on précipite le cuivre avec du zinc métallique pur et on se débarrasse de l'excès de ce métal par une digestion dans l'acide sulfurique pur; on lave le précipité et on le dissout dans une solution acide de perchlorure de fer pur.

La dissolution du cuivre a lieu presque instantanément et donne le double de son équivalent de protoxyde de fer, qu'on détermine par le permanganate de potasse; quand l'acide nitrique est présent, on ajoute de l'ammoniaque en excès et on effectue la précipitation du cuivre dans la solution filtrée par de la grenaille de zinc pur.

E. *Méthode de Terreil* (*Comptes rendus*, 1^{er} fév. 1858).

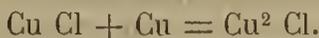
— On dissout le minéral de cuivre dans l'acide nitrique que l'on chasse complètement par l'acide sulfurique concentré, les nitrates se trouvent convertis en sulfates; on ajoute de l'ammoniaque en excès et on filtre le liquide; on le fait ensuite bouillir avec du sulfite d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il devienne incolore et on chasse l'excès d'acide sulfu-

reux par ébullition avec de l'acide chlorhydrique ; on dilue alors la solution avec de l'eau et on la dose avec une solution titrée de permanganate de potasse,

F. *Méthode par le cyanure de potassium (Parker et Mohr).*
 — On dissout la substance dans un acide et on ajoute de l'ammoniaque en excès, on ajoute ensuite à l'aide d'une burette graduée une solution normale de cyanure de potassium jusqu'à ce que la coloration bleue disparaisse ; deux équivalents de cyanogène sont nécessaires pour décolorer un équivalent de cuivre dans l'ammoniaque. *Field*, qui a soumis à un examen critique les divers procédés de dosage du cuivre (*Chem. News*, vol. 1, p. 24, 61, 75), remarque que dans cette méthode des précautions minutieuses et une grande pratique sont indispensables pour déterminer la quantité nécessaire de cyanure à ajouter, car vers la fin de l'opération, la décoloration n'est pas très distincte, la solution prenant une légère teinte violette qui s'affaiblit graduellement laissant enfin le liquide incolore ; il est plus sûr de laisser une très légère teinte, car elle disparaît au bout de vingt-quatre heures. Si le fer est présent, il est préférable de ne pas séparer par filtration le peroxyde précipité par l'ammoniaque, car il est excessivement difficile d'en retirer le cuivre par des lavages ; d'ailleurs le dosage de cuivre peut être parfaitement effectué dans la solution en présence du peroxyde de fer. *M. Field* recommande la solution de cyanure faite avec 84 grammes du sel dissous dans 2,250 d'eau pour environ 5^{gr},20 de minerai ; cette méthode est bonne pour des alliages du cuivre, avec l'étain, l'antimoine, ou l'arsenic ; mais elle n'est pas applicable à l'analyse des alliages de cuivre et de zinc ou de cuivre et d'argent ; la présence du nickel et du cobalt nuisent également à son exactitude. *Fleck (Polytech. centralblatt, 1851, p. 1515)* recommande de dissoudre le minerai de cuivre dans du carbonate d'ammoniaque au lieu d'ammoniaque et d'ajouter une goutte de ferrocyanure de potassium à la liqueur bleue. Au moment où le composé cupro-ammoniacal est détruit, le liquide devient rouge.

Quand à ce qui concerne la précipitation du cuivre par le fer ou le zinc, *Field* remarque que quoique le dosage ne soit jamais parfaitement exact, des traces de zinc et de cuivre se trouvant avec le cuivre précipité quelles que soient les précautions prises pendant l'opération, cependant au point de vue commercial il s'approche suffisamment de la vérité ; mais le cuivre précipité doit être lavé avec de l'eau chaude à laquelle on a ajouté 1 ou 2 p. 100 d'acide chlorhydrique ; si on employait une eau plus acide, on risquerait de dissoudre un peu de cuivre.

MM. *Plessy* et *Moreau* ont fondé une méthode de dosage du cuivre sur la réaction suivante :



On neutralise autant que possible la solution de protochlorure par l'addition d'ammoniaque et on ajoute de l'acide chlorhydrique avec précaution pour rendre verte la liqueur; on fait bouillir une lame de cuivre dans cette solution jusqu'à ce qu'elle devienne incolore; la perte du poids de la lame indique la proportion du métal dans le chlorure.

E.-O. Brown (*Quart. Journ. Chem. Soc.*, vol. X, p. 65) dissout le minerai de cuivre dans l'acide nitrique, ajoute du carbonate de soude, puis un excès d'acide acétique. Il ajoute alors un poids d'iodure de potassium égal au moins à six fois le poids de cuivre. A l'aide d'une burette on verse dans le flacon une solution titrée d'hyposulfite de soude jusqu'à ce que la coloration brune disparaisse presque complètement. On y introduit alors une solution claire d'amidon, puis une nouvelle quantité d'hyposulfite jusqu'à ce que la coloration bleue soit détruite. La présence du peroxyde de fer rend cette méthode impraticable non seulement à cause de la couleur foncée du peracétate de fer, mais surtout parce que le peroxyde est désoxydé partiellement par l'hyposulfite, et nuit ainsi à la réaction.

Comme conclusion de cet examen critique des diverses méthodes de dosage du cuivre, *Field* fait la remarque que les connaissances et l'expérience du chimiste influent beaucoup sur le résultat de l'essai. Dans un mélange de *plomb*, d'*arsenic* et de *cuivre*, la méthode par le cyanure de potassium peut être avantageusement suivie, tandis que la méthode par précipitation ne donnerait aucun résultat, car tous les métaux seraient réduits. D'un autre côté le *manganèse* et le *zinc* ne nuisent pas à la précipitation du cuivre sur le fer, mais rendent sans valeur la méthode par le cyanure.

Kunsel a proposé récemment les modifications suivantes de la méthode volumétrique de *Pelouze* pour le dosage du cuivre.

On emploie le *sulfure de zinc* pour indiquer que la précipitation du cuivre est complète, car ce produit est instantanément décomposé dans une solution ammoniacale chaude de cuivre. La solution de sulfure de sodium est faite dans des proportions telles que 1 centimètre cube précipite 1 centigramme de cuivre. On prépare le sulfure de zinc en dissolvant le métal dans l'acide chlorhydrique, sursaturant par l'ammoniaque, puis en faisant bouillir la solution avec

un peu de sulfure de zinc pour éliminer le plomb qui se trouve toujours dans le zinc du commerce.

On filtre la solution ammoniacale de zinc et on la décompose par le sulfure de sodium tout en ayant soin de laisser dans la solution une petite quantité de zinc ; on étend sur du papier filtré plusieurs couches de la bouillie formée par le sulfure de zinc ; lorsque ce papier en a absorbé le plus possible, la couche humide de sulfure de zinc est prête à employer.

D'après *Field* la méthode la plus rapide pour convertir les protosels de cuivre en sous-sels au moyen de sulfites alcalins, consiste à mélanger des quantités à peu près égales de sulfite et de carbonate de soude et d'en faire une solution concentrée à froid. Ce liquide versé dans un protosel de cuivre le décompose immédiatement. Après une ébullition de quelques minutes tout le protosel est converti en sous-oxyde qui se dissout dans l'acide chlorhydrique ou l'ammoniacque sans aucune coloration.

RECHERCHE ET DOSAGE DE PETITES QUANTITÉS D'ANTIMOINE, D'ARSENIC, DE BISMUTH ET DE PLOMB DANS LE CUIVRE MÉTALLIQUE.

Analyse du cuivre du commerce (Abel and Field, Quart. Journ. Chem. Soc., janvier 1862).

A. *Antimoine et arsenic.* — On dissout dans l'acide nitrique 10 grammes du métal, on y ajoute une quantité d'une solution de nitrate de plomb telle qu'elle contienne environ 5 décigrammes du sel, puis un excès d'ammoniacque et de carbonate d'ammoniacque. Il se forme un précipité qui peut être formé d'oxyde et de carbonate de plomb, d'arseniate et d'antimoniade de plomb et d'oxyde de bismuth, tandis que tout le cuivre reste en solution. On sépare le précipité par filtration, on le lave avec soin et on le fait digérer dans une solution concentrée d'acide oxalique qui dissout l'antimoine et l'arsenic. On ajoute à la liqueur filtrée du sulfhydrate d'ammoniacque ou, ce qui est préférable, on la rend alcaline par l'ammoniacque, puis on fait passer de l'hydrogène sulfuré jusqu'à refus. Des traces de sulfure de cuivre communiquent généralement une teinte verdâtre au liquide et se déposent au bout de quelque temps, car il est presque impossible de séparer par lavage les dernières traces de ce métal du précipité de nitrate de plomb. On filtre et on ajoute à la liqueur filtrée un léger excès d'acide chlorhydrique qu'on dilue de manière à amener son volume à 250 centimètres cubes environ. S'il

y a une quantité considérable d'antimoine ou d'arsenic, on aura immédiatement un précipité. S'il n'en existe que de faibles quantités (de 3 à 5 milligrammes par exemple), on place le flacon sur un bain de sable pendant quelques heures et on le maintient à une température de 60° à 93°; si ces métaux y sont présents, ils apparaîtront à l'état de sulfure. Si le précipité est orange ou rouge orangé, on peut être certain de la présence de l'antimoine, tandis que si la coloration est jaune serin, on peut conclure à son absence; les sulfures précipités sont oxydés au moyen d'un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique concentré, et on mélange la solution claire avec du chlorhydrate d'ammoniaque et un excès d'ammoniaque. L'arsenic se sépare sous forme d'arséniate-ammoniac-magnésien; on filtre, on acidifie légèrement la liqueur, filtrée avec de l'acide chlorhydrique dilué et on précipite l'antimoine par l'acide chlorhydrique.

Si on avait préalablement reconnu la présence de l'antimoine et de l'arsenic dans la liqueur filtrée, il serait naturellement inutile dans l'analyse quantitative de précipiter ces deux corps à l'état de sulfures de leur solution dans l'acide oxalique; on précipiterait immédiatement l'arsenic en y ajoutant du sulfate de magnésie et un excès d'ammoniaque, puis on chercherait l'antimoine dans la liqueur filtrée.

B. *Plomb et bismuth.* — On dissout 10 grammes de cuivre dans l'acide nitrique et on mélange la solution avec une petite quantité d'une solution de phosphate de soude, puis on ajoute un excès d'ammoniaque, on recueille le précipité qui se forme et on le débarrasse du cuivre par des lavages avec de l'eau ammoniacale. On dissout alors le précipité dans l'acide chlorhydrique, on rend sa solution alcaline par l'ammoniaque et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. On lave avec soin les précipités de sulfures de plomb et de bismuth et on les dissout dans de l'acide nitrique dilué. On neutralise presque complètement la solution avec de l'ammoniaque et on la met digérer avec un peu d'oxyde hydraté, ou de nitrate basique de cuivre qui précipite l'oxyde de bismuth tandis que le plomb reste en solution. On lave avec soin le précipité, on le dissout dans l'acide nitrique dilué et on sépare le bismuth du cuivre en y ajoutant un excès d'ammoniaque. On purifie par lavage l'oxyde de bismuth ainsi obtenu et on en détermine le poids par le procédé ordinaire.

On mélange une solution de carbonate de soude à la solution contenant les nitrates de plomb et de cuivre; on ajoute un excès d'acide acétique et une petite quantité de bichro-

mate de potasse ; on recueille le chromate de plomb produit. Si le cuivre contient du fer, on obtiendra ce métal sous forme d'oxyde avec le bismuth. Quand cela a lieu, ce qu'on reconnaît facilement à la coloration brunâtre communiquée à l'oxyde de cuivre, on doit les séparer.

Field a fait connaître le premier une méthode extrêmement délicate pour reconnaître le bismuth, et qui est fondée sur une réaction curieuse de l'iodure de potassium en présence du plomb et du bismuth. On dissout environ 5 grammes de cuivre à essayer dans l'acide nitrique et on ajoute 25 centigrammes de nitrate de plomb en solution, puis de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque. On lave le précipité avec de l'eau ammoniacale pour le débarrasser du cuivre et on le dissout à chaud dans l'acide acétique. On ajoute à la solution un grand excès d'iodure de potassium et on chauffe le liquide jusqu'à ce que le précipité disparaisse. Par le refroidissement, il se forme des lamelles cristallisées qui, par leur coloration, indiquent la présence ou l'absence du bismuth. Si ce métal est absent, les lamelles sont d'une couleur jaune d'or brillant, mais s'il y en a la plus légère trace elles prennent une teinte orange ou écarlaté d'autant plus foncée que la proportion de bismuth qui s'y trouve est plus considérable. Si on veut rechercher l'arsenic dans le cuivre, on fait digérer le précipité d'oxalate de plomb avec de l'acide acétique qui dissout l'arsenic mais laisse à l'état insoluble les oxalates de plomb et de bismuth.

Essai des pyrites de cuivre (Pearson). — On introduit dans une capsule de porcelaine une quantité pesée du minerai pulvérisé avec du chlorate de potasse (5 grammes d'une pyrite contenant environ 18 p. 100 de cuivre suffisent pour l'analyse, et on ajoute au minerai une petite cuillerée à café de chlorate de potasse). On renverse sur la capsule au-dessus des pyrites un petit entonnoir de verre dont la douille est recourbée et on verse sur ces pyrites de l'acide nitrique concentré ordinaire en quantité un peu plus que suffisante pour recouvrir complètement la matière pulvérisée. On chauffe la capsule au bain-marie et on y projette de temps en temps des petites quantités de chlorate de potasse ; on doit répéter l'addition de chlorate à de fréquents intervalles jusqu'à ce qu'on ne voie plus de soufre de libre dans la capsule. S'il est nécessaire, on ajoute de temps en temps de l'acide nitrique pour remplacer celui qui s'évapore.

Comme règle générale il est plus sûr et plus commode de chauffer le mélange au bain-marie qu'au bain de sable, quoique l'oxydation du soufre s'effectue plus facilement et plus rapidement quand le mélange d'acide nitrique et de

chlorate est chauffé à l'ébullition qu'à la température obtenue au bain-marie. Quand les dernières parcelles du soufre ont disparu, on découvre la capsule en enlevant l'entonnoir, on lave ce dernier avec de l'eau et on recueille les eaux de lavages. On laisse refroidir la liqueur dans la capsule et on y verse un peu plus d'acide chlorhydrique concentré ordinaire qu'on n'a employé d'acide nitrique tout d'abord; on évapore le mélange à siccité et on chauffe le résidu sec pour rendre la silice insoluble dans le cas où il s'en trouverait.

On verse de l'eau sur le résidu froid et on introduit la liqueur non filtrée avec le contenu de la capsule dans le vase contenant les eaux de lavage de l'entonnoir. On chauffe le liquide presque à l'ébullition; on y ajoute environ 25 centimètres cubes d'une solution concentrée aqueuse de protosulfate de fer légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, et on maintient le mélange à une température voisine de l'ébullition pendant quatre ou cinq minutes afin de détruire la petite quantité d'acide nitrique qui aurait échappé à la décomposition.

Le protosulfate de fer n'agit que rarement ou jamais instantanément; mais la réduction s'opère rapidement et d'une manière très satisfaisante lorsqu'elle a commencé.

Lorsqu'on a ajouté assez de sel de fer, on filtre la solution dans un large vase, on précipite le cuivre à l'état métallique sur une lame de fer, et on chauffe le cuivre dans un creuset de porcelaine à travers lequel on fait passer un courant d'hydrogène, on pèse ensuite.

(Pour les procédés de dosage du cuivre dans les minerais de *Mansfeld* et les méthodes d'essai de *Steinbeck* et *Luckow*, voir *Crookes's Select Methods in chemical analyses*, p. 187 et suivantes.)

MINIUM

Syn. anglais, Red lead.
— allemand, Mennig.

Le minium est un composé de protoxyde et de bioxyde de plomb ou oxyde puce. C'est une poudre lourde, insipide, rouge orangé, qui devient foncée lorsqu'on la chauffe, mais reprend sa couleur primitive par le refroidissement. Chauffé sur un charbon au chalumeau, il fond et se réduit en globules métalliques.

L'acide nitrique chaud et dilué ou l'acide acétique ne le dissolvent qu'en partie laissant un résidu brun qui se dissout par l'addition d'acide oxalique.

Le léger trouble qui reste est dû à l'acide silicique qui souille en général plus ou moins l'oxyde de plomb.

Le minium est quelquefois falsifié avec des substances terreuses, de la *brique pilée*, de l'*ocre rouge* ou du *colcothar*. Il est facile de séparer ces impuretés et d'en déterminer la proportion en faisant bouillir, pendant quelque temps, un poids connu de minium avec du sucre et de l'eau, et en ajoutant une petite quantité d'acide nitrique. Le bioxyde de plomb se trouve ainsi converti en protoxyde qui se dissout dans l'acide, tandis que toutes les impuretés restent insolubles et peuvent être séparées par filtration. On les lave alors, on les sèche et on les pèse.

Comme le minium est retiré de la litharge, il peut contenir toutes les impuretés de cette dernière, à savoir le *cuivre* et l'*argent*. La présence de ces substances dans certains cas est très nuisible, surtout dans la fabrication du cristal auquel ces oxydes donnent une coloration. Le cuivre et l'argent peuvent être recherchés et dosés exactement de la manière indiquée à l'article *Litharge*.

MUSC

Syn. anglais, Musk.
— allemands, Moschus, Bisam.

Le musc est une substance d'une odeur particulière et bien connue. Il est formé par le chevrotin porte-musc (*Moschus moschiferus*) Moschidés de l'ordre des ruminants. Cet animal habite les steppes montagneuses de l'Atlas, les bords de l'Irtisch, et les contrées s'étendant à l'est jusqu'à la rivière Jenesi et le lac Baikal. Il se trouve aussi en Mongolie, au Thibet jusqu'au Tonkin et, généralement, dans les montagnes de l'Asie orientale.

La poche qui renferme le musc se trouve sous le ventre du chevrotin mâle; elle est située en avant de la verge et tapissée à l'intérieur par une muqueuse couverte de plis, d'anfractuosités, de renflements. La poche entière se trouve entre les téguments externes et les muscles abdominaux. Les chasseurs détachent cette poche aussitôt après avoir tué l'animal.

Le musc, à l'état frais, est demi-fauve, demi-brunâtre. Lorsqu'il arrive en Europe, c'est une substance solide, onctueuse, granuleuse, d'un brun jaune terne, d'une saveur âcre, et d'une odeur forte extrêmement diffusible.

Dans le commerce, on connaît deux espèces distinctes de musc, que nous distinguerons sous le nom de musc A, ou oriental, comprenant le musc de la Chine, du Tonkin, du

Thibet, et le musc B, ou musc russe, comprenant le musc de Sibérie et le musc Kabardin. Ces variétés diffèrent matériellement par l'apparence extérieure de la poche et la couleur du poil qui la recouvre.

M. *Guibourt*, dans son *Histoire abrégée des drogues simples* (t. II. p. 744) a donné l'analyse qualitative suivante du musc chinois, faite par lui et M. *Blondeau*. Eau, ammoniacque, matière grasse solide (stéarine), matière grasse liquide (élaïne), cholestérine, acide huileux combiné à de l'ammoniacque, huile volatile, chlorure d'ammonium, de potassium et de calcium; un acide indéterminé en partie saturé par les bases précédentes, gélatine, albumine, fibrine, matière charbonneuse soluble dans l'eau, sel calcaire, carbonate de chaux, poils et sable.

La quantité d'eau varie nécessairement avec l'état de sécheresse du musc; celui examiné par MM. *Guibourt* et *Blondeau* en contenait 0,46. La quantité d'ammoniaque libre, ou celle qui est si faiblement combinée qu'elle se dégage par la dessiccation varie de la même manière. Le musc dont nous avons donné l'analyse plus haut en contenait, 0,06525.

La matière grasse, liquide et solide, est identique à celle du mouton et des autres ruminants; la cholestérine paraît être analogue à celle des calculs biliaires humains. Du musc d'excellente qualité est maintenant importé des Etats-Unis; il est complètement exempt de carbonate de chaux.

Voici les caractères du bon musc: il est formé en grande partie de grains ovales arrondis, légèrement aplatis et irréguliers, dont la dimension varie de la grosseur d'une tête d'épingle à celle d'un pois; ils sont agglutinés ensemble et légèrement onctueux. Quand on les frotte entre les doigts, ils s'écrasent sans donner la sensation de gravier.

La principale falsification du musc consiste à le mélanger avec une portion du sang de l'animal; on le reconnaît à la plus grande dimension des grains qui paraissent, ce qu'ils sont en réalité, des caillots de sang, bien que les Chinois roulent le sang desséché en petites boulettes qui imitent beaucoup les grains du véritable musc. Si on chauffe ces grains, il se dégage une odeur fétide, ce qui n'a pas lieu avec le véritable musc.

L'asphalte et une terre noire, friable, sont fréquemment employés pour falsifier le musc. On y trouve aussi parfois du sable, de petits morceaux de plomb; de l'eau, du marc de café. On reconnaît la présence de l'asphalte en piquant sur la pointe d'un couteau un grain du musc suspect et en le plongeant dans la flamme d'une bougie, le grain fondra et s'enflammera, tandis que le véritable ne fond ni ne s'enflamme.

Les matières terreuses, le sable et les autres impuretés peuvent être facilement séparées, car le musc véritable est soluble dans l'éther et dans l'eau bouillante tandis que les impuretés ci-dessus ne le sont pas. Le bon musc ne doit laisser indissous que le quart de son poids.

Les falsifications de toute nature peuvent être découvertes, car toutes les poches qui auront été falsifiées laisseront des traces de couture qui prouvent que les poches ont été ouvertes pour l'introduction de la substance frauduleuse.

Les poches de musc chinois, cependant, qui ont été invariablement ouvertes dans ce but, sont refermées de nouveau non en cousant les bords, mais en les collant ensemble. Dans ce cas, la fraude est beaucoup plus difficile à reconnaître à première vue.

Une poche de musc authentique présente deux petites ouvertures, quelquefois si contractées et si étroites qu'on a de la peine à les découvrir; mais chaque fois que ces ouvertures n'existent pas, la poche est toujours fautive.

Une poche varie de 2 à 6 centimètres de diamètre; elle est plus ou moins ronde. Elle est recouverte par des poils rudes, jaunes ou brunâtres, convergeant vers le centre. Dans les poches provenant de vieux animaux, les poils sont moins abondants et paraissent arrachés; ils sont aussi plus foncés. C'est un signe de quelque importance parce que la qualité et la valeur du véritable musc dépendent en grande partie de ce qu'il a été retiré d'animaux adultes; celui provenant d'animaux trop jeunes ou trop vieux est de qualité inférieure. La présence d'une grande quantité de petits grains ronds à l'intérieur de la poche est aussi un indice certain de la bonne qualité du musc, et quand on examine le musc au microscope, on ne doit pas apercevoir de particules fibreuses.

Comme nous l'avons dit plus haut, le musc de Russie ou de Sibérie est toujours pur, et quelquefois si récent qu'en le coupant on en fait sortir du liquide et la masse à l'intérieur est molle et pulpeuse.

Les réactions chimiques propres à constater la pureté du musc sont les suivantes: Il doit se dissoudre dans l'eau bouillante et ne laisser qu'un quart de son poids à l'état insoluble; la solution bouillante doit être précipitée par les acides, plus particulièrement par l'acide nitrique, de manière à devenir presque incolore. Une solution d'acétate de plomb ou de noix de galle doit également la précipiter, tandis qu'une solution de sublimé corrosif ne doit pas produire le plus léger trouble ou précipité.

Les cendres du musc, après incinération, ne doivent pas

être rouges ou jaunes, mais grises; elles ne doivent pas dépasser 5 à 6 p. 100. Le sang en fournirait 8,5 p. 100. Les cendres sont formées de carbonate et sulfate de potasse, chlorure de potassium et phosphate de chaux avec des traces de magnésie et de peroxyde de fer.

MYROBALANS

Syn. anglais, Myrobalans.
— allemand, Myrobalanil.

Les mirobalans sont les fruits d'un arbre qui croit dans les Indes orientales; ils arrivent parfois à l'état sec. Le fruit sec est ridé comme les pruneaux; il a la forme et la couleur d'une olive, une saveur désagréable, à la fois astringente et douceâtre. Les myrobalans sont employés dans les Indes et quelquefois en Europe, seuls ou mélangés à des noix de galle, pour la fabrication de l'encre.

Il y a quelques années, un extrait aqueux de ce fruit fut apporté à Londres; il resta plusieurs années comme rebut dans un magasin des docks, refusé par tous ceux à qui on l'offrait et considéré comme une drogue parfaitement inutile. Il fut enfin mis entre les mains du D^r *Normandy*, par l'importateur, dans le but d'en déterminer quel emploi on pourrait en faire; le D^r *Normandy* reconnut qu'on pouvait, avec ce produit, obtenir une couleur et une encre noire, surpassant en intensité et en fixité celles fabriquées avec les meilleures noix de galle. Il trouva aussi qu'on pouvait donner au coton une belle teinte noire, veloutée et solide.

L'encre faite avec ce produit était meilleure au point de vue de la couleur, ou tout au moins égale à celle fabriquée avec les meilleures galles, et elle résistait incomparablement mieux à l'action des réactifs chimiques. Avec l'alun, l'extrait donnait une couleur vert olive très durable, ainsi qu'une très belle couleur brune sur des tissus convenablement apprêtés. On en a fait aussi des essais pour l'employer au tannage des cuirs et les résultats obtenus ont été très satisfaisants. Mais le cuir ainsi tanné conserve une couleur vert olive foncé. Cette substance, dont l'emploi est presque nul, peut être substituée avantageusement à la noix de galle, dans la plupart des cas, et son prix est bien inférieur.

On peut déterminer la valeur de l'extrait au moyen de la gélatine, exactement comme pour le cachou.

MYRRHE

Syn. anglais, Myrrh.
— allemand, Myrrhen.

La myrrhe est une gomme résine qui découle d'un arbre de la famille des *Térébenthacées*, le *Balsumodendron Ehrenbergianum*, qui croît en Arabie et en Abyssinie.

On la trouve dans le commerce en morceaux irréguliers ou en larmes de volume très variable, rougeâtres, couverts d'une poussière blanchâtre, fragile et grasse au toucher.

La meilleure myrrhe est transparente, d'une couleur brun rougeâtre, facile à briser; sa cassure présente des lignes ondulées d'une couleur plus claire que le reste de la masse. Elle possède une odeur forte, particulière et une saveur amère, âcre et aromatique. La myrrhe qui vient d'Abyssinie est quelquefois si molle qu'on peut la couper comme du suif.

Righini donne le procédé suivant pour s'assurer de la qualité de cette substance. On pulvérise la myrrhe, 4 grammes environ, et on la laisse pendant un quart d'heure mélangée à son poids de sel ammoniac également pulvérisé. On y ajoute ensuite quinze fois son poids d'eau. Si le mélange se dissout complètement et rapidement, la myrrhe est pure.

L'incinération de la bonne myrrhe ne doit pas laisser plus de 5, 6 à 5, 8 de cendres, composées de sulfate, phosphate et carbonate de chaux avec un peu de carbonate et de sulfate de potasse, ainsi que des traces de chlorure de potassium.

NITRATE DE SOUDE

Syn. anglais, Nitrate of sodium.
— allemand, Salpetersaures nâtron.

Le salpêtre du Chili ou des mers du Sud est le nom commercial du nitrate de soude. On l'appelle aussi fréquemment nitre de soude, nitre cubique, nitre quadrangulaire. Pur, il cristallise en rhomboèdres transparents, d'une saveur âcre et fraîche en même temps. On le trouve à l'état natif, en dépôts considérables sous une mince couche d'argile, sur les côtes frontières entre le Pérou et le Chili.

Le nitrate de soude étant hygroscopique ne peut pas être employé dans la fabrication de la poudre à canon; mais il sert quelquefois à fabriquer le nitrate de potasse dans des

pays où la potasse est à bas prix, et cela en traitant le nitrate de soude par le carbonate de potasse ou le chlorure de potassium. On fait d'abord dissoudre séparément dans l'eau bouillante le nitrate de soude et le chlorure de potassium, puis on les mélange exactement dans les proportions convenables; le chlorure de sodium étant le sel le moins soluble se dépose le premier, et le nitrate de potasse reste dans la liqueur dont il se sépare par le refroidissement.

Le principal usage du nitrate de soude est la fabrication de l'acide nitrique, qu'on produit en décomposant le nitrate de soude par l'acide sulfurique; il est aussi employé comme source d'acide nitrique dans la fabrication de l'acide sulfurique. On l'emploie aussi comme engrais.

Le nitrate de soude du commerce se rencontre sous forme d'une masse humide, sale et brunâtre, contenant en général, quand il n'est pas falsifié, plus de 95 p. 100 de son poids de sel et souvent une faible proportion de chlorure de sodium ou d'autres impuretés.

NOIX DE GALLE

Syn. anglais, Galls.
— allemand, Galläpfel.

Les noix de galle sont des excroissances produites par la piqure d'un petit insecte sur les bourgeons et les feuilles de certains arbres et dans lesquelles ils déposent leurs œufs.

Les meilleures galles sont celles qu'on trouve sur une variété de chênes (*Quercus infectoria*) dans l'Asie Mineure, la Perse, et autres pays; les plus estimées sont celles d'Alep, qui ont la forme de tubercules à surface très hérissée. Leur dimension varie de la grosseur d'un poids à celle d'une aveline. Celles qu'on préfère sont petites, lourdes, dures, cassantes et d'une couleur foncée; on les appelle *galles noires*.

Les *galles vertes*, de même que les noires, contiennent encore l'insecte et sont presque aussi estimées que ces dernières; ces deux espèces ont une valeur presque double de celle des *galles blanches*, qui sont des galles recueillies après que l'insecte les a perforées pour en sortir.

Les *galles blanches* sont d'une couleur jaunâtre, perforées, légères et beaucoup moins estimées.

La seule fraude à laquelle cet important article est sujet consiste à teindre les *galles blanches*, de façon à imiter la couleur des *galles noires*, à les faire passer pour telles et par suite à les vendre à un plus haut prix.

Cette falsification cependant peut être facilement reconnue

à simple vue, puisque toutes les galles blanches sont perforées et beaucoup plus légères que les galles noires ou vertes. On les brise aussi bien plus facilement et on voit qu'elles sont creuses et remplies à l'intérieur d'une poudre sèche et blanche, au lieu d'être dures et compactes, ce qui a lieu avec les véritables galles noires et vertes.

Selon sir *H. Davy*, 500 parties de galles contiennent : tannin 150, acide gallique 51, mucilage 12. Le resté est constitué par un tissu ligneux.

Les principes actifs des galles sont solubles dans l'eau et l'alcool.

OPIUM

Syn. anglais,

Opium.

— allemands, Mohnsalt, Mekonium.

L'opium est le suc épais ou latex, extrait par incision des capsules du pavot blanc, *Papaver somniferum album*, de la famille des Papaveracées. Ce suc est desséché à l'air libre.

Sur le marché européen, on distingue trois sortes d'opium : l'opium de Smyrne, l'opium de Constantinople et l'opium d'Égypte ou d'Alexandrie.

Opium de Smyrne. — Cette sorte nous vient sous forme de morceaux mous, d'un poids variable, mais toujours faible (100 à 150 grammes). La surface de ces pains est recouverte de feuilles et de nombreuses semences de rumex ; ils sont d'une couleur fauve à l'intérieur, mais lorsqu'on expose à l'air une surface brisée ou coupée, elle devient rapidement noire. L'opium de Smyrne a une odeur forte et vireuse, une saveur amère et acre. Cette sorte d'opium est la meilleure, elle contient 10 à 12 p. 100 de morphine.

Opium de Constantinople. — Cette sorte nous arrive sur le marché en pains ou gâteaux plats et réguliers, recouverts d'une feuille de pavot. Il est plus sec que l'opium de Smyrne, et même souvent il est cassant. Il se ramollit dans la main et donne une pâte légèrement colorée qui brunit à l'air. Il possède l'odeur de l'opium de Smyrne, à un degré un peu moins marqué. Il contient 7 à 8 p. 100 de morphine.

Opium d'Égypte ou d'Alexandrie. — C'est la sorte inférieure d'opium. Il vient sur le marché en pains petits, très secs et très plats, excessivement propres à la surface et retenant à peine une trace des feuilles dans lesquelles il avait été primitivement enveloppé. Sa couleur est brun foncé, sa cassure est nette et brillante, son odeur est très faible, et il ne contient que 3 ou 4 p. 100 de morphine.

A ces trois principales sortes, nous pouvons ajouter l'opium

de l'Inde, qui, d'après le Dr *Thomson* est trois fois moins riche que l'opium de Smyrne. Il ne vient pas en Europe et se trouve consommé en Chine et en Malaisie.

Les principes suivants, à l'exception de l'opianine ont été trouvés dans la plupart des opiums (*Miller*).

Basos organiques.	{	Acide méconique.	de 6 à 8 p. 100
		1 ^o Morphine.	de 6 à 12 —
		2 ^o Codéine moins.	de 1 —
		3 ^o Thébaine.	» —
		4 ^o Papaverine.	» —
		5 ^o Opianime (dans l'opium d'Egypte)	
		6 ^o Narcotine.	de 6 à 8 p. 100
		7 ^o Narcéine	
		Méconine ;	
		Matière résineuse ;	
		Caoutchouc ;	
		Huile essentielle.	de 4 à 5 p. 100
		Mucilage ou gomme ;	
		Albumine.	

L'opium est l'objet de falsifications considérables : les échantillons d'opium *parfaitement authentiques* sont en réalité très rares.

L'opium du commerce contient de l'eau et souvent de l'argile, du sable, du gravier, du sulfate de chaux, des excréments de mouton et de bœuf, des extraits de réglisse, de belladone, de chanvre, de chélidoine, de laitue, de glaucium luteum, des raisins pilés débarrassés de leurs pépins, quelquefois aussi le résidu de l'opium, après extraction de la morphine.

On peut déterminer la proportion d'eau dans l'opium en le desséchant à 100° dans une étuve et en notant la perte de poids. On reconnaît les falsifications minérales en incinérant un poids connu d'opium ; en pesant et en essayant le résidu. Mais le meilleur mode d'essai consisté à doser la morphine.

Les procédés sont nombreux ; voici les plus connus :

1^o *Procédé Robiquet*. — On fait un extrait aqueux de la manière suivante : on coupe l'opium en tranches minces et on les fait macérer pendant douze heures dans six fois leur poids d'eau distillée, de manière à les ramollir. On triture bien le tout et on laisse reposer pendant douze heures. On passe à travers un linge, on presse le résidu sur un filtre, puis on le retire du filtre et on le soumet au même traitement avec une nouvelle quantité d'eau. On mêle ensemble les liqueurs filtrées de la première et de la seconde opéra-

tion, et on évapore en consistance d'extrait. On redissout cet extrait dans l'eau et on concentre la solution à laquelle on ajoute une petite quantité de magnésie (environ 0,15 centigrammes par kilog. d'opium) et on fait bouillir le tout pendant un quart d'heure. Il se forme un dépôt assez considérable d'une couleur grisâtre, formé par de la magnésie libre, du méconate basique de magnésie, de morphine, de narcotine et la matière colorante. On filtre et on lave le précipité dans de l'alcool faible, mais *sans faire bouillir*, car la morphine est soluble à chaud dans l'alcool. Ce traitement enlève une grande proportion de matière colorante, ainsi que l'acide narcotique avec une très faible quantité de morphine. On filtre de nouveau la liqueur, on lave le dépôt avec un peu d'alcool froid, puis on le presse, on le sèche et finalement on le fait bouillir plusieurs fois avec de nouvelles portions d'alcool absolu jusqu'à ce que ce menstrue ne dissolve plus rien. On fait évaporer les liqueurs et, par le refroidissement, la morphine se dépose en cristaux presque incolores. Par une nouvelle cristallisation on peut l'obtenir tout à fait incolore. La morphine obtenue par ce procédé est loin d'être pure, elle retient une portion considérable de narcotine.

2° *Procédé Thibouméry*. — On prépare un extrait d'opium, comme il a été dit plus haut, et on le dissout dans l'eau distillée ; on ajoute un grand excès d'ammoniaque à la liqueur bouillante et lorsqu'elle est froide, on filtre. On recueille le précipité sur un filtre ; on le lave ensuite soigneusement avec de l'eau froide et on le sèche.

On fait ensuite bouillir le précipité sec avec de l'alcool de densité 0,84, puis on y ajoute graduellement de l'acide acétique, goutte à goutte, jusqu'à ce qu'on commence à obtenir une teinte rouge. On filtre, et la liqueur qui contient alors la morphine et la narcotine est précipitée par l'ammoniaque ; le précipité est de la morphine.

5° *Autre procédé*. — On prend 25 grammes d'opium qu'on coupe en tranches très minces et on fait macérer dans 150 grammes d'eau distillée pendant vingt-quatre heures. On triture alors dans un mortier et on jette sur un filtre les portions divisées que le liquide tient en suspension ; on reprend par l'eau le résidu, on triture et on verse le tout sur le même filtre. On lave avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide passe incolore ; on ajoute à la liqueur filtrée un excès de chaux bien hydratée et on fait bouillir pendant cinq minutes environ. On filtre et on acidifie la solution filtrée par l'acide chlorhydrique qui sature la chaux et se combine à la morphine ; on précipité cette dernière par l'ammoniaque dont on chasse l'excès par l'ébullition. On recueille la morphine

sur un filtre, on lave avec de l'alcool dilué, puis on dissout dans l'alcool rectifié bouillant; elle cristallise par refroidissement. Pour séparer la narcotine, on opère un lavage à l'éther. On sèche alors la morphine et on la pèse. Le bon opium doit donner 10 p. 100 de morphine (voir *ACAR Médicinal Substances*).

4° *Procédé Guillicrmond*. — On prend 15 grammes d'opium qu'on délaie dans 60 grammes d'alcool à 70° et on passe à travers un linge; on exprime et on reprend par 50 grammes d'alcool à 70°. On introduit d'autre part 4 grammes d'ammoniaque dans un flacon à large ouverture, puis on y verse les deux solutions alcooliques: on laisse au repos quarante-huit heures; au bout de ce temps, on trouve la morphine et la narcotine cristallisées. On lave les cristaux avec un peu d'eau, puis on sépare par lévigation la narcotine qui est beaucoup plus légère que la morphine.

D'après M. *Mialhe*, il vaut mieux séparer la morphine en lavant les cristaux avec de l'éther, la narcotine seule s'y dissout, et la morphine qui reste est séchée et pesée.

5° *Procédé de M. de Vry*. — On fait une solution alcoolique d'opium; on fait bouillir le précipité avec une solution étendue de sulfate de cuivre. Ce sel est décomposé par la morphine seulement; il se forme du sulfate de morphine qui reste en solution et du sulfate tribasique de cuivre qui précipite. On filtre, on sépare l'excès de cuivre par l'hydrogène sulfuré, et on précipite la morphine par l'ammoniaque. On sèche et puis on pèse.

6° *Procédé Schneider*. — On épuse 10 grammes d'opium pulvérisé et sec par un mélange de 150 grammes d'eau et 20 grammes d'acide chlorhydrique pur pesant 1,12; le résidu, après épuisement, lavé et séché, ne doit pas dépasser 4^{gr},5. On ajoute à la liqueur acide 20 grammes de chlorure de sodium, et, après un repos de vingt-quatre heures, on filtre et on lave le dépôt avec une solution de sel marin. On ajoute alors un léger excès d'ammoniaque à la liqueur filtrée et on laisse reposer le tout pendant vingt-quatre heures. On recueille le dépôt cristallin, on le redissout dans l'acide acétique étendu, et on le reprécipite par l'ammoniaque. On recueille le précipité sur un filtre mouillé et taré, on lave avec un peu d'eau froide et on le sèche à une température n'excédant pas 80°, puis on le pèse; son poids ne doit pas être inférieur à 1 gramme, ce qui correspond à 10 p. 100 de morphine.

7° *Procédé Regnauld*. — C'est le plus exact et le plus avantageux. Le voici décrit textuellement emprunté au *Traité de pharmacie* de Soubéiran.

« On prélève 50 grammes environ d'opium en petits frag-

« ments sur les divers pains dont l'ensemble constitue la
 « matière à essayer. Cet opium est divisé au moyen du
 « couteau ou du ciseau, aussi finement que le permet sa
 « consistance. On pèse exactement 50 grammes de produit
 « mélangé ; et on les introduit dans un vase à précipité
 « avec 150 grammes d'alcool à 70° centésimaux.

« Le vase est couvert par un obturateur de verre percé
 « d'un trou dans lequel s'engage un tube de verre plein, il
 « est placé, durant douze heures environ (*) dans une
 « étuve dont la température est comprise entre 55° et 40°,
 « et l'on a soin d'agiter de temps en temps le mélange jus-
 « qu'à ce que l'opium soit parfaitement désagrégé et délayé
 « dans l'alcool.

« Le liquide refroidi est séparé par décantation de la
 « partie insoluble et versé sur un filtre ; dans le vase qui a
 « servi à la macération, on introduit 50 grammes d'alcool à
 « 70°, on y divise parfaitement le résidu d'opium et après
 « quelques minutes de contact, on jette le tout sur le même
 « filtre.

« On laisse le marc s'égoutter parfaitement et, lorsqu'il
 « ne s'écoule plus de solution alcoolique, on lave en deux
 « fois le vase à précipité au moyen de 100 grammes d'al-
 « cool à 70°. Les liqueurs de lavage sont versées par frac-
 « tions sur le filtre, de façon à lessiver complètement le
 « marc d'opium qu'il contient, lequel est soumis à une com-
 « pression modérée, au moyen d'un poids posé sur le
 « filtre dans l'entonnoir même, dès que le liquide, dont il
 « est imbibé, cesse de couler spontanément.

« On prend dans un vase à précipité, un tiers de la
 « liqueur alcoolique chargée des alcaloïdes de l'opium, et,
 « à l'aide d'une burette graduée, on y verse goutte à goutte
 « de l'ammoniaque, en ayant soin d'agiter pendant l'effusion
 « jusqu'à ce que la solution en renferme un très léger
 « excès appréciable à l'odorat. On y réunit alors les deux
 « autres tiers de la liqueur, dans lesquels on verse immé-
 « diatement le double du volume d'ammoniaque employé
 « dans la première partie.

« Après avoir agité vivement le mélange avec un tube de
 « verre pendant quelques minutes, puis à plusieurs reprises
 « pendant deux heures, on abandonne le vase au repos
 « durant douze à quinze heures. La réaction au bout de ce
 « temps est terminée, et au fond du vase se trouve un dé-
 « pôt cristallin, peu cohérent et à peine coloré, qui est

(*) La durée de cette macération varie non seulement suivant l'état d'hydratation de l'opium, mais encore, d'après certaines conditions d'agrégation différentes chez des opiums dont la mollesse est la même.

« constitué par la morphine et la narcotine, que l'ammoniaque
« a précipitées de leurs combinaisons solubles.

« Le dépôt mixte de morphine et de narcotine est re-
« cueilli et égouté sur un petit filtre de *Berzelius*, puis lavé
« avec de l'alcool très faible (40°) que l'on instille goutte à
« goutte jusqu'à ce qu'il passe incolore. Le filtre est séché
« à + 100°, et le précipité d'alcaloïdes est détaché avec
« grand soin et introduit dans un petit mortier de verre.
« Afin de séparer la narcotine de la morphine, on broie le
« dépôt dans le mortier une première fois avec 25 gram-
« mes de chloroforme, que l'on verse sur un petit filtre
« *Berzelius* sec et taré; puis on renouvelle le même traite-
« ment au moyen d'une dose égale de chloroforme. On fait
« tomber le dépôt de morphine humecté de chloroforme
« sur le même filtre, et on lave le mortier avec de petites
« quantités de ce même véhicule, afin d'éviter toute perte
« et de compléter la séparation des dernières traces de
« narcotine qui peuvent rester sur le filtre.

« Le filtre chargé de morphine est séché à + 100°, et
« lorsque la pesée ne varie plus, la différence entre son
« poids et celui du filtre, donne la quantité de morphine
« contenue dans 50 grammes d'opium.

« Si l'on veut connaître la proportion de narcotine ren-
« fermée dans ce même opium, il suffit de soumettre le
« chloroforme à l'évaporation; ce liquide laisse la narco-
« tine sensiblement pure comme résidu. »

Caractères distinctifs de la morphine. — Cet alcaloïde cris-
tallise en petits prismes brillants, transparents et incolores;
on le rencontre le plus souvent sous forme d'une poudre
blanche cristalline. Chauffés dans un tube à essai sec, les
cristaux perdent leur transparence et leur eau; ils fondent
sous forme d'une masse jaune qui, par refroidissement,
devient blanche et cristalline. Chauffée sur une lame de
platine, la morphine se consume en laissant un résidu
charbonneux qui disparaît complètement au rouge.

L'acide sulfurique concentré dissout la morphine sans se
colorer, la solution devient *verte* par l'addition d'une goutte
de *bichromate de potasse*, et pourpre par une goutte d'acide
nitrique.

L'acide nitrique concentré, étendu de son volume d'eau,
dissout la morphine en se colorant en jaune. La solution
chauffée devient pourpre.

Le perchlorure de fer prend avec la morphine une colora-
tion bleu foncé. Une solution étendue de morphine dans
de l'eau acidulée n'est pas précipitée par un excès de po-
tasse ou de soude, ce qui distingue la morphine de la nar-
cotine, ni par le bicarbonate de potasse, ce qui la distingue

des alcaloïdes du *quinquina*. Les solutions de morphine décomposent l'*iodate de potasse* en mettant en liberté l'iode qu'on peut recueillir en agitant la solution avec un peu de chloroforme ou de sulfure de carbone, qui, par le repos, prend une coloration violette.

La solubilité de la morphine dans la potasse ou la soude caustique, et son action réductrice sur l'acide iodique et le permanganate de potasse, la distinguent de tous les autres alcaloïdes végétaux. La présence de la narcotine est indiquée par un résidu blanc cristallin que laisse par évaporation sur un verre de montre un peu d'éther pur, agité avec 1 ou 2 décigrammes de morphine.

OR

Syn. anglais, Gold.
— allemand, Gold.

Analyse des alliages d'or. — On emploie plusieurs méthodes :

Tout d'abord on fait une recherche approximative des proportions relatives des parties constituantes de l'alliage au moyen de la pierre de touche et des touchaux. La pierre de touche est un bloc de basalte noir et poli. Une pierre noire ou de la poterie de la même couleur rempliraient le même but. Les touchaux sont de petites lames d'or alliées avec des quantités différentes et connues d'argent et de cuivre. On fait des touchaux avec de l'or pur, d'autres avec 25 carats et demi d'or pur et 1 demi carat d'argent ; 25 carats d'or et 1 d'argent ; 22 carats et demi d'or et 1 demi d'argent et ainsi de suite jusqu'à ce que la proportion de l'argent atteigne 4 carats : après quoi on procède par carats entiers. On peut préparer de la même manière d'autres touchaux en remplaçant l'argent par le cuivre, ou bien parties égales de cuivre et d'argent ou même dans différentes proportions, selon les alliages que l'on a à essayer. Lorsqu'on a un objet d'or dont il s'agit de déterminer le degré de pureté. On frotte l'objet sur la pierre de touche de manière à faire un trait dont la couleur laissée sur la pierre est comparée avec celle des traits produits par les touchaux frottés successivement. Lorsqu'on a trouvé le touchau dont la marque se rapproche le plus de celle laissée par l'objet à essayer, on en conclut que leur composition est presque identique, et comme la composition du touchau est connue, l'opérateur peut juger de la quantité d'argent qu'il est nécessaire d'y ajouter pour procéder à l'*inquartation*. On réduit ensuite l'alliage en plaques minces et on le fond dans une coupelle

(voir *Argent*) avec trois fois autant d'argent qu'il contient d'or, et trois ou quatre fois son poids de plomb. Lorsque l'opération est terminée, l'or et l'argent restent, l'oxyde de cuivre est absorbé par la coupelle avec l'oxyde de plomb. Ce procédé est appelé *inquartation* parce que l'or forme le quart de l'alliage après la coupellation ; cette proportion permet d'enlever ensuite complètement l'argent par l'acide nitrique. On réduit ensuite l'alliage d'or et d'argent en feuilles minces, on le pèse et on le chauffe doucement avec de l'acide nitrique dilué, tout à fait exempt de vapeurs nitreuses et d'acide chlorhydrique : l'argent se dissout tandis que l'or reste intact. Lorsque l'acide est saturé on ajoute de l'acide plus concentré et on porte graduellement la solution à l'ébullition. L'argent est complètement dissous tandis que l'or conserve encore la forme primitive de la feuille. On lave cette dernière avec de l'eau distillée jusqu'à ce qu'on ne reconnaisse plus de traces d'argent par le chlorure de sodium ; on la chauffe au rouge puis on la pèse. La perte de poids éprouvé par la masse pendant la coupellation indique la quantité de cuivre contenue dans l'alliage, et on connaît la proportion de l'argent par la perte de poids que subit la feuille par le traitement à l'acide nitrique.

On ne doit pas oublier que si l'acide nitrique n'est pas complètement exempt de vapeurs nitreuses et surtout d'acide chlorhydrique, il peut se dissoudre de l'or en quantité assez grande pour altérer sérieusement le résultat de l'essai.

Dosage de l'or par des solutions titrées (Henry, *Journal de pharmacie*, janvier 1847).

Ce procédé employé par l'auteur en raison de la difficulté qu'il éprouvait à apprécier de très petites quantités d'or par la balance ou par la coupellation dans certaines recherches relatives au procédé de dorure et d'argenture d'*Elkington* et *Ruoltz*, est fondé sur ce principe que dans un mélange de perchlorure d'or, d'un sel basique, et de cuivre, une certaine quantité de ce dernier métal, proportionnelle à celle de l'or, est dissous. Quand la quantité d'or contenue dans un objet doré ou dans un bain qui a été ou sera employé à la dorure a été déterminée, on peut suivre le procédé suivant. On laisse digérer les objets pesés avec soin dans de l'acide nitrique pur et chaud, dès que le cuivre formant la base est dissous, on dilue la solution avec de l'eau distillée, et on voit bientôt l'or se déposer au fond du vase en petites écailles brillantes. On les recueille, on les lave, et on les dissout dans l'eau régale ; on évapore la solution avec beaucoup de précaution presque à siccité de manière à obtenir un produit rouge rubis soluble dans l'eau : c'est du chlorure d'or avec un peu d'acide. On dissout ce produit dans l'eau distillée et

on le mélange avec cinq ou six fois son poids de bicarbonate de potasse ou de soude pur dissous dans de l'eau distillée : on chauffe le mélange, on l'introduit dans un flacon bouchant à l'émeri et on y ajoute une assez grande quantité de cuivre finement divisé qui a été préalablement chauffé dans un courant d'hydrogène : on agite de temps en temps le mélange et on essaie le liquide au bout d'une heure. On verse une très petite quantité de liquide sur un verre de montre et on traite par du sulfate ferreux ; si le liquide ne donne pas un précipité noir ou gris, cela indique qu'il ne contient pas d'or en solution ; si le contraire à lieu, on ajoute davantage de cuivre et on agite le liquide de nouveau. Quand tout l'or a été précipité sur le cuivre, on sature avec précaution le liquide par de l'acide sulfurique pur, de manière à ce qu'il présente une légère réaction acide. Tout le cuivre ainsi précipité à l'état de carbonate est dissous tandis que l'or ou le cuivre métallique reste intact. On filtre et on ajoute avec précaution à l'aide d'une burette graduée une solution de *ferrocyanure de potassium* pur d'un titre connu, jusqu'à ce que le précipité cesse de se produire ; on note le nombre de divisions employées pour précipiter le cuivre, on connaît ainsi la quantité du métal dissous dans le liquide.

Quand c'est une solution qui a été ou sera employée à la dorure, l'auteur conseille de précipiter la solution acide diluée par un courant d'hydrogène sulfuré, de recueillir le précipité et de le calciner fortement après l'avoir lavé. Le sulfure d'or étant réduit à l'état métallique, on dissout le résidu calciné dans l'acide nitrique, on dissout dans l'eau régale l'or qui est resté métallique, puis on le traite comme il est dit ci-dessus. L'emploi du ferrocyanure de potassium pour déterminer la proportion du cuivre qui représente l'or dans un composé est basé sur ce que ce réactif est encore très sensible quand le sulfure de sodium n'a plus d'action appréciable.

Les conditions nécessaires pour le succès de l'opération sont 1° d'avoir soin que le cuivre employé soit parfaitement exempt d'oxyde ; 2° d'être certain qu'après le contact avec ce cuivre il ne reste plus d'or en solution ; 3° de saturer exactement le mélange avec l'acide sulfurique pur après la réaction ; 4° de mélanger aussi rapidement que possible à une douce chaleur le cuivre et le bicarbonate avec la solution de chlorure d'or ; 5° d'ajouter la liqueur d'épreuve faite peu de temps avant l'emploi avec précaution et seulement goutte à goutte tant qu'il se produit un léger précipité marron ou rouge foncé.

M. *Henry* cite un certain nombre d'essais dont les résultats prouvent l'exactitude du procédé, ainsi que la facilité et la rapidité avec laquelle l'essai peut être fait.

PAIN

Syn. anglais, Bread.
— allemand, Brod.

L'excellent article suivant sur le pain et ses adultérations est tiré de *The Sanitarian*, journal mensuel américain publié par A. S. Barnes et C^o New-York (juillet 1873). L'expérience a partout démontré que le pain fabriqué avec les céréales contient plus de principes nutritifs que n'importe quel autre aliment. Aux céréales on peut ajouter le *sarrazin* qui, quoique appartenant à une autre famille de plantes, est néanmoins par sa composition analogue aux céréales. Les principaux avantages de la farine de froment, comme article d'alimentation, consistent dans la grande variété de ses parties constituantes.

La fabrication du pain se fait habituellement par une des deux méthodes suivantes. 1^o On mélange la farine avec de l'eau chaude, on y ajoute du levain et on la pétrit pour la transformer en pâte; une fermentation se produit, il y a dégagement d'acide carbonique, qui se trouve en partie retenu par l'élasticité du gluten. Par suite la pâte se trouve distendue et devient spongieuse. Une partie de l'amidon est converti en dextrine et en sucre; il se forme aussi de l'acide carbonique et de l'alcool; ce dernier est presque complètement chassé par la cuisson. Il se produit une petite quantité d'acide lactique, d'acide butyrique et de matières extractives. Si ces transformations sont nécessaires à la conversion de la farine en pain, il importe aussi d'empêcher qu'elles ne soient poussées trop loin et c'est en cela que consiste l'habileté du boulanger. On y ajoute quelquefois de l'alun, soi-disant pour arrêter le développement de la fermentation. On y ajoute aussi du sel marin, parce qu'il possède la propriété d'introduire dans la pâte un excès d'eau et d'augmenter le poids du pain. — Pour fabriquer le pain par cette méthode on peut employer les proportions suivantes : dix kilogrammes de farine, 4 à 6 kilogrammes d'eau chaude, 120 grammes de levain, un peu de pomme de terre écrasée et de 40 à 50 grammes de sel, 6 kg,500 de pâte donnent 6 kilogrammes de pain.

2^o On produit aussi un dégagement d'acide carbonique, en mélangeant à la pâte du carbonate de soude et de la crème de tartre, ou en se servant de poudres appelées *baking powders* qui sont des poudres composées avec des sels de soude et d'ammoniaque et des acides tartrique et citrique. Le pain fabriqué ainsi est souvent appelé *pain chimique*.

Pain aéré. — On fabrique ce pain en forçant du gaz acide carbonique à pénétrer dans la pâte au moyen d'une pression suffisante.

Ce procédé présente l'avantage d'empêcher que la conversion de l'amidon en dextrine et en sucre ne soit trop complète, et de mettre obstacle à une production excessive d'acide lactique.

Le bon pain contient environ 52 p. 100 d'eau. Il y a excès chaque fois que cette proportion est dépassée. Plus le pain est léger et spongieux, plus la digestion en est facile. Le sel ordinaire durcit la pâte et donne au pain de la blancheur et de la saveur.

Voici la composition de la farine de froment d'après quatorze analyses par *Péligot* et d'autres chimistes, citées par le *D^r Parkes* dans son livre intitulé *Practical Hygiene*.

Farine de froment et de blé.

	DANS 100 PARTIES	
	Farine.	Son.
Eau.	14,0	10,5
Matières grasses.	1,2	2,82
— azotées (gluten). . .	12,8	10,84
— albumineuses. . . .	1,8	1,64
Dextrine et sucre.	7,7	5,80
Cellulose.	1,7	43,98
Amidon.	50,7	22,62
Sels minéraux.	1,6	2,52

Toutes choses égales d'ailleurs, plus la proportion du gluten est grande, plus la farine a de valeur, parce qu'elle est d'autant plus nutritive, et, du reste, le principal caractère de la farine de froment c'est de contenir plus de gluten que toute autre.

La blancheur de la farine n'est pas une preuve de sa bonne qualité : car le son ou partie corticale colorée du grain de froment contient une plus grande proportion de gluten que la partie centrale du grain, et, en outre, la totalité des matières grasses et la plupart des sels. Par conséquent le pain fabriqué avec de la farine qui n'a pas été séparée du son est, pour des personnes en bonne santé, un aliment plus nutritif et plus complet; mais pour les personnes malades et surtout pour les personnes affectées de douleurs d'estomac, le pain de son ou la farine mélangée de son est quelquefois nuisible.

La proportion de gluten dépend aussi un peu du climat dans lequel le froment a été récolté. Celui des climats chauds

est le plus riche et c'est à cette qualité qu'est due la supériorité de la farine de l'Europe méridionale pour la fabrication du macaroni, du vermicelle et des pâtes alimentaires, qui sont constituées par du gluten presque pur. Il est donc d'une importance capitale, pour estimer la valeur d'une farine, de déterminer la proportion de gluten qu'elle contient.

Dosage de l'eau. — Pour déterminer la proportion du gluten, on doit d'abord rechercher la quantité d'eau contenue dans l'échantillon, car l'addition de cette eau est non seulement une des fraudes les plus communes du pain, mais encore de la farine. Comme on l'a déjà vu, la proportion de l'eau contenue naturellement dans la bonne farine est d'environ 14 p. 100. Si la farine, avant d'être expédiée, est exposé à une atmosphère humide, elle absorbera très rapidement de l'eau, même à un degré désastreux, d'autant plus qu'elle s'échauffera, fermentera et s'agglomérera; une telle farine aura augmenté de 12 à 15 p. 100 en poids.

L'humidité excessive de la farine a pour effet de détruire la propriété adhésive du gluten et de la rendre impropre à la fabrication du pain; de plus elle favorise aussi le développement des moisissures, qui rendent le pain vénéneux.

On peut déterminer la quantité d'eau contenue dans la farine en chauffant celle-ci. On en prend une quantité déterminée quelconque, par exemple 100 grammes, on la répand sur une assiette et on la sèche soigneusement sur un poêle, un fourneau, ou dans une étuve pendant une heure, en ayant soin que la température ne dépasse pas 100°, pour éviter que la farine ne soit brûlée, ce qu'on verrait au changement de couleur. Si cela arrivait, on jetterait la farine et on recommencerait l'essai. On pèse la farine aussitôt qu'elle est froide et la perte de poids représentera la proportion centésimale de l'eau.

Dosage du gluten. — Après s'être assuré que la farine ne contient pas un excès d'eau, on en pèse une certaine quantité et on la réduit en pâte épaisse. On l'agite avec une baguette de verre pendant une demi-heure; on la dépose alors dans un tamis serré et on la place sous un mince filet d'eau limpide, jusqu'à ce qu'il cesse de lui communiquer une apparence laiteuse. Il restera sur le tamis une masse gris sale, de structure fibreuse, très adhésive, ductile et extrêmement élastique. C'est du gluten brut, ne comprenant, selon *Hassall*, pas moins de quatre substances distinctes, à savoir du *gluten*, de la *fibrine végétale*, une petite quantité de *mucine* ou *caséine* et d'huile dans les proportions suivantes;

Gluten.	20,0
Fibrine végétale.	72,0
Mucine (Caséine)	4,0
Amidon (accidentellement)	une petite quantité.
Huile.	<u>5,7</u>
	99,7

La quantité de gluten *brut* dans la bonne farine, quand elle est sèche, est d'environ 14 p. 100, mais dans les meilleures farines du Midi, elle s'élève quelquefois à 22 p. 100.

On obtient du *gluten pur* en faisant bouillir le gluten brut dans l'alcool et en faisant évaporer la solution filtrée à siccité; par sa composition il ressemble beaucoup à la fibre musculaire. La farine qui en donne moins de 8 p. 100 doit être rejetée.

Adultérations. — La qualité du gluten est altérée et sa quantité diminue par les adultérations suivantes de la farine.

1° *Eau*, déjà décrite.

2° *Farine de seigle.* — Quand il y en a, le gluten est d'une couleur foncée, brillante et facile à séparer.

3° *Farine d'orge.* — Elle donne au gluten une couleur rouge sale, elle se sépare facilement en masse, mais peut s'élever en filaments qui, rapidement séchés, se tordent.

4° *Farine d'avoine.* — Le gluten est coloré en noir jaunâtre et la surface présente un assez grand nombre de petites taches blanches.

5° *Farine de pois.* — L'addition de cette farine à la farine de froment rend l'obtention du gluten beaucoup plus facile, mais ce gluten est d'une couleur grisâtre et il présente l'odeur caractéristique du pois.

6° *Farine de haricots.* — Elle possède un caractère à peu près analogue à celui de la farine de pois, en ce qu'elle dégage l'odeur particulière aux haricots, mais elle rend le gluten difficile à obtenir et en altère beaucoup les propriétés. Il glisse entre les doigts au lieu d'y adhérer et il a une couleur légèrement jaunâtre.

7° *Fécule et farine de riz.* — Ces substances diluent seulement le gluten sans en modifier les propriétés, car elles sont constituées principalement par de l'amidon. C'est cette substance qu'on doit rechercher. Dans ce but, on prend une petite quantité de la farine à essayer et on y ajoute une petite quantité de sable fin. En triturant ce mélange dans un mortier, on brise les granules d'amidon; on ajoute alors de l'eau, peu à la fois, jusqu'à ce qu'on ait une pâte homogène. On abandonne le mélange au repos pendant très peu de temps et on filtre. Au liquide filtré on ajoute son volume d'une solution aqueuse d'iode; si la farine est

pure, le liquide prend une teinte rosée, tirant sur le rouge, mais la couleur disparaît promptement; s'il y a de l'amidon, la solution est coloré en violet et cette teinte disparaît lentement.

8° *Chaux*. — Après avoir laissé reposer assez longtemps le liquide laiteux obtenu par le lavage du gluten, on décante l'eau claire, on retourne avec soin le gâteau qui s'est amassé au fond et on le sèche. La partie supérieure de ce dépôt, qui se trouvait la plus rapprochée du fond, contient habituellement les substances qu'on y a ajoutées pour donner du poids. On y trouve quelquefois du sable blanc. On prend une partie de ce dépôt, on l'incinère et on ajoute aux cendres de l'acide nitrique. S'il y a de la *chaux*, il y aura probablement effervescence. On neutralise la solution acide par l'ammoniaque et on ajoute de l'acide oxalique, s'il y a un précipité, cela indiquera la présence de la chaux.

9° *Alun*. — C'est une des adultérations les plus communes; on l'ajoute à la farine pour donner de la blancheur au pain et pour faciliter l'incorporation de l'eau. Pour mettre sa présence en évidence, on carbonise (ne pas incinérer) 65 grammes de croûtes de pain dans un creuset de platine couvert. On pulvérise la masse carbonisée dans un mortier de fer propre et on place la poudre dans un ballon de verre à col étroit. On ajoute 8 grammes d'acide chlorhydrique, 2 grammes d'acide nitrique et 8 grammes d'eau. On évapore doucement à siccité sur un bain de sable. Quand la matière est sèche, on fait bouillir quelques minutes avec 15 grammes d'eau et un excès de soude caustique pure, obtenue par l'oxydation directe du métal. 0^{gr}, 65 environ suffiront. On filtre et on fait bouillir de nouveau la masse carbonisée avec 8 grammes d'eau, on filtre sur le même papier et on ajoute cette solution filtrée à la première. On neutralise exactement la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique, puis on ajoute 0^{gr}, 55 de phosphate de soude, puis un léger excès d'ammoniaque. Il se forme un précipité de phosphate d'alumine qu'on pèse; 100 parties de ce sel représentent 584 parties d'alun cristallisé.

Le D^r C. *Meymott Tidy*, à qui l'on doit les détails précédents, résume ainsi les détails principaux de l'opération.

1° Carboniser seulement le pain. Si on incinérât, l'opération serait manquée; l'alumine deviendrait insoluble et une certaine quantité échapperait à l'analyse.

2° Conserver la solution sous un volume aussi faible que possible.

3° S'assurer que le précipité est composé exclusivement de phosphate.

10° *Magnésie*. — L'effet de cette substance sur la farine

est analogue à celui de l'alun. On trouve la magnésie et les sels de la manière suivante :

On traite les cendres de l'échantillon suspect pour découvrir la chaux, puis on filtre la liquide restant et on y ajoute le double de son volume de chlorhydrate d'ammoniaque et un peu d'ammoniaque.

On ajoute ensuite du phosphate de soude et on agite bien. On laisse déposer le précipité, on le recueille sur un filtre et on lave avec de l'ammoniaque diluée; on sèche et on pèse, le résidu calciné est du phosphate de magnésie contenant 56 p. 100 d'oxyde de magnésium.

11° *Sulfate de cuivre*. — Ce sel est vénéneux. On en reconnaît la présence en traitant les cendres de la farine ou du pain par de l'acide nitrique, on évapore à siccité, on fait bouillir le résidu avec de l'eau distillée et on filtre. On ajoute au liquide filtré une solution d'ammoniaque et un peu de carbonate d'ammoniaque. Par le refroidissement il se forme un abondant précipité, on filtre et on fait bouillir pour chasser l'excès d'ammoniaque; puis on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique, on divise le liquide en deux portions; à l'une on ajoute du ferrocyanure de potassium et à l'autre du sulfhydrate d'ammoniaque. S'il y a la moindre trace de cuivre, on aura un précipité brun rougeâtre avec le premier réactif et avec le second un précipité brun foncé.

Pour découvrir les différents mélanges de farine, d'amidon, etc., il n'y a pas de moyen aussi simple ni aussi exact que le microscope pour celui qui est familiarisé avec cet instrument. Sous le champ du microscope, les dimensions et les formes variées des grains de différentes substances sont vues avec un grossissement qui permet de les distinguer facilement et avec certitude les uns des autres.

PHOSPHATE DE SOUDE

Syn. anglais, Phosphate of sodium.

— allemand, Phosphorsaures natron.

On trouve le phosphate de soude en cristaux rhombiques oblongs qui s'effleurissent rapidement à l'air; ils ont une saveur légèrement saline, mais non amère. Le phosphate de soude verdit le sirop de violette. Il est soluble dans trois parties d'eau froide et deux parties d'eau bouillante, insoluble dans l'alcool. La solution est précipitée par les sels barytiques et le précipité est complètement soluble sans effervescence dans l'acide nitrique.

Les sels qui souillent généralement le phosphate de soude sont: le *sulfate* ou le *carbonate de soude*, le *chlorure de sodium*

et quelquefois un peu d'*arsenie* ou d'*acide arsénieux*. Pour reconnaître la présence du *sulfate de soude*, on dissout une certaine quantité de sel dans l'eau distillée et on acidifie par l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique. Si on ajoute une solution de chlorure de baryum ou de nitrate de baryte et qu'il se produise un précipité blanc, *insoluble dans l'eau et les acides*, c'est du sulfate de baryte. On fait bouillir un peu la liqueur contenant le précipité pour le rassembler et, lorsqu'il s'est déposé, on le recueille sur un filtre, on le lave, on le sèche et on le calcine : 117 de sulfate de baryte représentent 40 d'acide sulfurique anhydre et par conséquent 172 de sulfate de soude sec ; ou bien chaque gramme de sulfate de baryte représente 0^{sr},54368 d'acide sulfurique.

On reconnaît la présence du *carbonate de soude* ou de tout autre carbonate en humectant le sel avec un peu d'eau et en versant dessus un acide qui produira un dégagement d'acide carbonique dont on peut facilement évaluer la quantité à l'aide de l'appareil des D^{rs} *Frésenius* et *Will* (voyez *Alcalimétrie*).

On peut aussi connaître la quantité de carbonate de soude qui se trouve dans le phosphate de soude en précipitant soigneusement la solution par du nitrate de baryte, et en recueillant le précipité qu'on lave, qu'on sèche et qu'on pèse. On le traite alors par de l'acide nitrique faible qui redissoudra le carbonate et le phosphate de baryte et laissera les sulfates indissous ; la liqueur filtrée est alors saturée par de l'ammoniaque, le phosphate de baryte seul sera précipité ; on le sépare alors par filtration, et la baryte laissée en solution est précipitée à l'ébullition avec du carbonate d'ammoniaque. Chaque gramme de carbonate de baryte ainsi précipité correspond à 0^{sr},545 de carbonate de soude. Quand on ajoute une solution de carbonate de soude à une solution de phosphate de soude, si celle-ci se trouble, c'est un indice de la présence d'une base terreuse.

On reconnaît la présence du *chlorure de sodium* en dissolvant dans de l'eau une certaine quantité du phosphate de soude à essayer. On acidifie la solution avec de l'acide nitrique et on l'essaye avec une solution de nitrate d'argent, qui donnera un précipité de chlorure d'argent, insoluble dans les acides dilués, mais immédiatement soluble dans l'ammoniaque.

La présence de l'*arsenie* et de l'*acide arsénieux* qu'on trouve quelquefois dans le phosphate de soude est mise en évidence en dissolvant le phosphate de soude, en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la solution, et en y faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré. Il se forme, surtout à l'aide de la chaleur, un précipité jaune de sulfure d'arsenic. Si on

laisse au repos pendant douze heures environ et dans un lieu chaud la solution ainsi saturée par le gaz sulfhydrique, tout l'arsenic sera précipité.

PIERRE A CHAUX

ANALYSE DU CARBONATE DE CHAUX, CRAIE CALCAIRE

Syn. anglais, Limestones.

— allemand, Kalkstein.

L'importance de ces substances minérales dans l'agriculture et l'industrie rend fréquente la détermination de leur composition générale. Voici la méthode à suivre :

On prend 5 grammes de l'échantillon ; il doit être choisi avec soin dans les différentes parties du calcaire de manière à représenter la composition moyenne de ce dernier, et on dissout dans de l'acide chlorhydrique étendu, puis on fait évaporer la solution à siccité au bain de sable. On humecte le résidu avec de l'acide chlorhydrique et on laisse reposer. On ajoute ensuite de l'eau distillée bouillante et on passe à travers un filtre qui a été préalablement desséché à 100° à l'étuve et taré. On lave le filtre jusqu'à ce que l'eau de lavage ne possède plus aucune saveur et on le place avec son contenu dans l'étuve à eau ; on le sèche jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids. On pèse alors et le résultat, déduction faite du poids du filtre, représente l'*acide silicique*, le *sable*, l'*argile insoluble* et peut-être aussi des *matières organiques*. Il est rare qu'il soit nécessaire de faire plus que de déterminer la quantité totale d'acide silicique contenu dans ce résidu insoluble. Pour arriver à ce dernier résultat, on fond le résidu dans un creuset de platine avec quatre fois son poids d'un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude, et on évapore avec précaution, à siccité, la masse fondue et additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique. Lorsque la masse est complètement desséchée, on la laisse refroidir, on l'humecte avec de l'acide chlorhydrique concentré, puis on fait bouillir avec de l'eau et on filtre. Le résidu qui reste sur le filtre est formé par de l'*acide silicique* pur ; on le lave soigneusement avec de l'eau distillée bouillante, on le sèche et on le calcine dans un creuset. On tare le creuset avec son couvercle, car l'acide silicique pourrait absorber de l'eau provenant de l'atmosphère.

Dans la plupart des cas, il suffit de déterminer seulement le poids du résidu calciné, insoluble dans l'acide chlorhydrique, d'un calcaire sans le soumettre à l'analyse. La liqueur séparée par filtration du résidu insoluble, ainsi que les eaux

de lavage, sont divisées soigneusement en trois parties égales, chaque partie représentant un tiers des 5 grammes du calcaire. On mélange dans un flacon une des portions avec une petite quantité d'acide nitrique concentré ou d'eau chlorée pour peroxyder le fer qui pourrait s'y trouver; et on chauffe pendant quelque temps à une température voisine de l'ébullition et on laisse refroidir. On introduit alors le liquide dans un verre ou dans un autre vase convenable, pouvant être fermé avec une plaque de verre, et on ajoute un léger excès d'ammoniaque. Le précipité produit est formé d'*alumine* (avec un peu d'acide silicique) et peut-être de *sesquioxyde de fer* et l'*oxyde de manganèse*. On le recueille sur un filtre, on le lave, on le sèche, on le calcine et on le pèse. Excepté dans le cas où l'on opère dans un but scientifique (géologie), il est rarement nécessaire de soumettre ce précipité à l'analyse. Dans le reste de la liqueur filtrée, on dose la *chaux* et la *magnésie* par la méthode ordinaire.

Pour déterminer la proportion totale d'acide carbonique, on peut suivre l'excellente méthode proposée par *Schaffgottsch.* On chauffe fortement dans un creuset de platine un poids connu de calcaire avec quatre fois son poids de borax, récemment fondu. La perte de poids, lorsque le tout est complètement refroidi, indique la quantité d'acide carbonique, plus l'eau, que le calcaire pouvait contenir. On dose cette dernière avec une exactitude suffisante pour la pratique en maintenant 5 grammes du calcaire dans une étuve à air chauffée à 150°, jusqu'à ce que le poids demeure parfaitement constant. On peut encore doser l'acide carbonique dans une quantité déterminée de calcaire finement pulvérisé par le procédé de *Frésenius* et *Will* (voir *Alcalimétrie*).

On peut aussi employer avec avantage le petit appareil suivant (*fig. 37*). Il consiste en un petit flacon à fond mince et d'une contenance environ de 120 centimètres cubes. Il est fermé par un bouchon à travers lequel passe un tube recourbé adapté à un autre large tube contenant des fragments de chlorure de calcium sec; l'extrémité de ce tube est étirée de manière à présenter un orifice capillaire. Le petit tube qu'on voit à l'intérieur du flacon est destiné à contenir l'acide sulfurique ou chlorhydrique qui

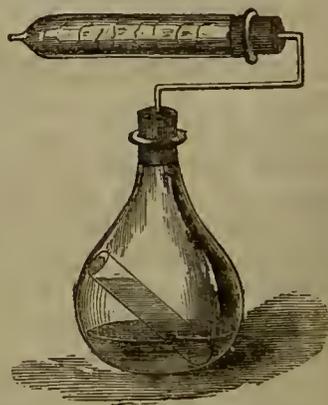


Fig. 37.

doit servir à décomposer le carbonate; ce tube doit appuyer contre la paroi du flacon et être incliné de 45° par rapport au fond du vase, de sorte qu'en inclinant l'appareil, on puisse renverser la totalité de l'acide. On pèse exactement le carbonate à analyser et on le projette dans le flacon qui doit contenir environ 50 grammes d'eau. On adapte alors avec soin le tube contenant le chlorure de calcium, et on pèse exactement tout l'appareil. On doit prendre grand soin que l'acide du tube ne se trouve pas en contact avec le carbonate avant que l'opération ne soit commencée. Lorsque tout est prêt, on laisse s'échapper une portion de l'acide contenu dans le tube; il se produit immédiatement une effervescence, et l'acide carbonique s'échappe par l'orifice du tube à chlorure de calcium. Pendant son passage à travers ce tube, il se dessèche complètement. Dès que l'effervescence cesse, on laisse s'écouler du tube une nouvelle quantité d'acide. On répète cette opération jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de dégagement d'acide carbonique.

On place alors le flacon dans un vase contenant de l'eau bouillante et on l'y laisse pendant quelque temps pour chasser tout l'acide carbonique qui se trouve dans le liquide tandis que la vapeur d'eau est retenue à la partie supérieure du flacon par le chlorure de calcium.

Par le refroidissement, l'air atmosphérique rentre dans le flacon qui se trouve ainsi dans les mêmes conditions qu'avant l'expérience. La perte du poids donne la quantité d'acide carbonique éliminé.

Il est bien entendu que pour l'étude minéralogique on doit soumettre à une analyse minutieuse le résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique et le précipité obtenu par l'ammoniaque.

Si le calcaire doit être employé comme flux (dans la métallurgie du fer par exemple), il peut être nécessaire d'examiner le résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique au point de vue de la *pyrite*. Dans ce but on fond le calcaire avec un mélange de carbonate de soude et de nitrate de potasse; on fait digérer la masse fondue avec de l'acide chlorhydrique dilué, et on évapore complètement à siccité. Le résidu sec est humecté avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis dilué avec de l'eau distillée et filtrée; on dose alors dans la liqueur filtrée l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte par l'addition de chlorure de baryum.

PIMENT DE CAYENNE

Syn. anglais, Gumea pepper, Red pepper, Cayenne pepper.
— allemand, Spanischer pepper.

Le véritable piment de Cayenne s'obtient en pulvérisant les fruits du *Capsicum frutescens* (Solanées). Il contient une substance blanche, brillante, nacréée, très âcre, à laquelle on donne le nom de *capsicine*. C'est un alcaloïde assez soluble dans l'eau ; il contient en outre une matière colorante rouge, un mucilage, du nitrate de potasse et d'autres sels.

Les principes actifs du piment de Cayenne sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le piment de Cayenne est souvent falsifié avec du *sel marin*, de la *brique* finement pulvérisée et même avec du *minium*.

Ces fraudes peuvent être facilement décelées en traitant une portion de l'échantillon par de l'eau pure ; on filtre et on essaye la solution filtrée par une solution de nitrate d'argent.

S'il y a formation d'un précipité blanc, cailleboté ou seulement d'un trouble léger, complètement soluble dans l'ammoniaque et reprécipité par un excès d'acide nitrique, c'est du chlorure d'argent qui indique la présence du sel marin. Le précipité de chlorure d'argent est lavé, séché, fondu et pesé. 144 grammes de chlorure d'argent représentent 60 grammes de sel marin.

La quantité de sel marin peut aussi être déterminée au moyen d'une solution titrée de nitrate d'argent. Ce procédé est décrit à l'article *Argent*, auquel nous renvoyons le lecteur.

La portion du piment de Cayenne qui est restée indissoute après le traitement par l'eau doit être ensuite traitée par l'acide acétique ou par l'acide nitrique, puis on jette le tout sur un filtre. On fait alors passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers la liqueur filtrée, et, s'il se produit un précipité noir, c'est du sulfure de plomb ; ce qui indique la présence du minium. Au lieu d'un courant d'hydrogène sulfuré, on peut verser dans la liqueur un excès d'acide sulfurique dilué et mélangé d'alcool, qui produira un précipité blanc de sulfate de plomb. On recueille ce précipité sur un filtre, on le chauffe, jusqu'à ce que l'excès d'acide soit chassé et on le pèse. 144 de sulfate de plomb représentent 104 de plomb.

La présence de *brique pilée*, d'*ocre*, etc. peut être mise en évidence en incinérant la portion qui n'a pu être dissoute

par l'acide. Les impuretés inorganiques ci-dessus resteront.

Le piment de Cayenne doit être brûlé sous la hotte d'une cheminée ou à l'air libre : car la fumée de la résine huileuse et âcre qu'il contient est excessivement irritante et occasionne une toux violente.

PLATINE

Syn. anglais, Platinum.

— allemand, Platina.

Analyse des minerais de platine. MM. Deville et H. Debray (*Annales de chimie et de physique*). — Les minerais de ce métal précieux contiennent les substances suivantes : 1^o sable, 2^o osmium d'iridium, 3^o platine, iridium, rhodium et palladium (probablement un alliage), 4^o cuivre et fer, 5^o or et un peu d'argent.

1^o *Dosage du sable.* — On y arrive en chauffant un poids connu (environ 2 grammes), du minerai avec cinq ou six fois son poids d'argent pur en grenaille dans un creuset dont les parois ont été recouvertes de borax fondu ; au-dessus des métaux on place 10 grammes de borax fondu et un ou deux morceaux de charbon de bois, puis on élève la température un peu au-dessous du point de fusion de l'argent et on la maintient quelque temps. Les matières vitreuses sont dissoutes par le borax et tous les métaux sont contenus dans le bouton d'argent qu'on trouve au fond du creuset après refroidissement. On le chauffe au rouge naissant et on pèse ; le poids soustrait de la somme des poids du minerai et de l'argent employé donne la quantité de sable.

2^o *Dosage de l'osmium et de l'iridium.* — On traite 2 grammes du minerai par l'eau régale jusqu'à ce que tout le platine soit dissous, ce qu'on reconnaît à ce que la solution n'est plus colorée.

Le résidu insoluble est sous forme de paillettes et l'osmium d'iridium est mélangé au sable. On le lave par décantation, on sèche et on pèse, en déduisant le poids du sable obtenu dans la première opération, on a le poids de l'osmium d'iridium.

5^o *Dosage du platine et de l'iridium.* — La solution obtenue dans l'opération ci-dessus, est évaporée à siccité au bain-marie ; le produit est redissous dans un peu d'eau, on y ajoute de l'alcool puis un grand excès de cristaux de sel ammoniac. Après un repos de vingt-quatre heures, on jette sur un filtre le précipité jaune orangé ou brun rougeâtre ; et on le lave avec de l'alcool. Ce précipité est formé des préci-

pités doubles d'ammoniaque et de platine ainsi que de celui d'iridium ; mais il en reste encore une portion en solution. Les chlorures doubles des deux métaux après dessiccation sont chauffés au rouge sombre dans un creuset de platine et on brûle le filtre à la température la plus basse possible. Pour favoriser la réduction de l'iridium et la disparition des dernières traces d'osmium, on introduit dans le creuset un morceau de papier imprégné de térébenthine. On élève alors graduellement la température jusqu'au rouge blanc et on achève la réduction du métal dans un courant d'hydrogène. On pèse les résultats des deux réductions et on les fait digérer à environ 50° avec des quantités répétées d'eau régale diluée avec cinq au six fois son volume d'eau jusqu'à ce que le liquide ne soit plus coloré : tout le platine est dissous laissant comme résidu l'iridium à l'état de pureté.

4° *Dosage du palladium, du fer et du cuivre.* — Ces métaux restent dans la liqueur dont on a séparé le platine et l'iridium. On chasse par évaporation l'alcool et le chlorhydrate d'ammoniaque. On facilite l'élimination de ce dernier par l'addition d'acide nitrique qui le transforme en azote et acide chlorhydrique. On pousse l'évaporation presque jusqu'à siccité ; on introduit le résidu dans un creuset de porcelaine taré, et lorsqu'il est sec on l'humecte avec du sulfhydrate d'ammoniaque et on le recouvre grossièrement avec 2 ou 3 grammes de soufre pur.

On couvre le creuset, ou le place dans un plus grand creuset d'argile et on l'entoure de morceaux de charbon de bois. On recouvre alors le creuset d'argile et on chauffe lentement jusqu'au rouge vif. Il faut allumer le feu par le haut du fourneau, afin d'éviter toute projection de matière en dehors du creuset, ce qui pourrait arriver si on chauffait trop rapidement. Lorsqu'il est refroidi le creuset intérieur contient le *palladium* à l'état métallique avec les sulfures de *fer* et de *cuivre*, ainsi que l'*or* et le *rhodium*. On fait digérer longtemps le mélange à 48° avec de l'acide nitrique concentré qui dissout le *palladium*, le fer et le cuivre en les convertissant en nitrates. On dissout ces derniers dans l'eau et on lave bien le résidu. On fait évaporer à siccité la solution et les eaux de lavage, on les calcine fortement au rouge. Le *palladium* est réduit ; et le *cuivre* et le *fer* sont transformés en oxydes qu'on sépare facilement du palladium par l'acide chlorhydrique concentré. Le palladium est alors fortement chauffé et pesé. Les chlorures de cuivre et de fer sont traités par la méthode ordinaire de dosage de chacun de ces métaux.

5° *Dosage de l'or.* — Ce métal est contenu dans le résidu (4) insoluble dans l'acide nitrique ; on le pèse puis on le traite

par l'eau régale diluée qui dissout l'or et quelquefois, mais rarement, une trace de platine. Dans ce cas la présence en est décelée par le chlorhydrate d'ammoniaque. La différence entre le poids du creuset avant et après le traitement par l'eau régale donne le poids de l'or.

6° Le résidu qui reste dans le creuset est le rhodium qu'on réduit par un courant d'hydrogène et qu'on pèse. MM. *Deville* et *Debray* conseillent aux expérimentateurs de prendre garde à l'action dangereuse de l'osmium, qui attaque particulièrement les yeux et d'éviter aussi de respirer les vapeurs de l'eau régale.

Berzelius donne l'analyse suivante des minerais de platine.

ÉLÉMENTS.	NICHNE-TAGLISK. en Sibérie		GORO Blagodai en Sibérie.	AMÉRIQUE DU SUD.		
	Non magnéti- que.	Magnéti- que.				
Platine.	78,94	73,58	86,50	84,30	86,16	84,34
Iridium.	4,97	2,35	»	1,46	1,09	2,58
Rhodium.	0,86	1,15	1,15	3,46	2,16	3,13
Osmium.	»	»	»	1,03	0,97	0,19
Palladium.	0,28	0,30	1,10	1,06	0,35	1,66
Fer.	11,04	12,98	8,32	5,31	8,03	7,52
Cuivre.	0,70	5,20	»	0,74	0,40	»
Alliage d'osmium et d'iri- dium, et matières étrangères.	1,96	2,30	1,40	0,72	2,01	1,87

POIVRE

Syn. anglais, Pepper.
— allemand, Pfeffer.

Le poivre est le fruit récolté un peu avant sa maturité du *Piper nigrum*, de la famille des Pipéracées, cultivé principalement dans l'Inde, à Java, Bornéo, Sumatra et Cayenne. On rencontre dans le commerce le poivre noir et le poivre blanc. Ce dernier est tout simplement le poivre noir, décortiqué mécaniquement après immersion dans l'eau.

Poivre noir. — Le bon poivre noir doit avoir une saveur très chaude et piquante, et une forte odeur aromatique ; les grains doivent être durs, et ne pas présenter trop de rides ; celui qui se présente en petits grains ridés est de qualité inférieure ; les grains ne doivent pas s'écraser facilement

sous la pression des doigts. Le poivre noir de Malabar est le plus estimé.

On a fabriqué de toutes pièces du poivre en grains avec une pâte formée avec du son, de la farine, des débris de toutes sortes agglutinés qu'on moulaient ensuite pour donner à ce mélange l'apparence du poivre véritable.

Mais c'est surtout vendus en poudre que le poivre noir et le poivre blanc sont très souvent falsifiés, et quelquefois dans des proportions extraordinaires, avec des tourteaux de ehènevis, de eolza, de faïne, des féculs, des farines, des céréales, de la craie, de l'argile et même des balayures de magasin. L'examen microscopique permet de dévoiler toutes ces fraudes, mais le meilleur moyen d'éviter les falsifications est, comme pour le café, d'acheter le poivre en grains et d'examiner s'il présente l'apparence déerite plus haut.

MM. Bussy et Boutron-Charlard (*Traité des moyens de reconnaître les falsifications des drogues simples et composées*) déerivent une falsification des grains de poivre; on les fabrique avec du poivre de Cayenne, de la moutarde et diverses poudres âcres et piquantes réduites en pâtes avec un mucilage, et granulées de façon à avoir une grande ressemblance avec le véritable poivre, et difficilement reconnaissables quand il est mélangé en proportions convenables avec ce dernier. Ils disent que le fabricant, pour imiter encore mieux le véritable poivre, introduisait dans l'intérieur des faux grains une semence de moutarde, comme noyau dans la pâte ei-dessus, de sorte qu'en brisant le grain artificiel, la graine de moutarde qui a diminué de volume par la dessiccation tombe et simule exactement la petite cavité qu'on voit généralement au centre des véritables grains. Le meilleur moyen pour découvrir cette fraude consiste à jeter une certaine quantité de poivre suspect dans de l'eau tiède, le véritable poivre reste solide et conserve sa forme sphérique, tandis que les grains falsifiés se gonflent, deviennent mous et gluants, et par l'agitation, se désagrègent et tombent en poudre.

Pour reconnaître si le poivre moulu est véritable et de bonne qualité, on peut y doser la pipérine. On y parvient en traitant 50 grammes par exemple de poivre pulvérisé par de l'aleool à 90°, jusqu'à ce qu'ils soient épuisés. On distille alors la solution jusqu'en consistance d'extrait; l'extrait ainsi obtenu est alors mélangé avec une solution de potasse caustique qui dissout la résine et laisse une poudre verte qui doit d'abord être bien lavé avec de l'eau, puis dissoute dans l'alcool à 90°. Par évaporation spontanée, la solution donne des cristaux de pipérine quadrilatères transparents, à

troncatures obliques. Ces cristaux sont inodores et sans saveur, insolubles dans l'eau froide, faiblement solubles dans l'eau bouillante dont ils se séparent par refroidissement; solubles dans l'alcool, surtout à chaud. La solution alcoolique est précipitée par l'eau. Le bon poivre donne environ 1,50 p. 100 de pipérine; bien entendu, si le poivre était falsifié, la proportion réduite de pipérine obtenue servirait à indiquer la qualité du poivre ou l'importance de la fraude.

POTASSE

Syn. anglais, Potash.
— allemands, Kaliumoxyd, Kali.

La substance connue dans le commerce sous ce nom est le carbonate de potasse impur obtenu en lixiviant les cendres de végétaux et en évaporant la lessive à siccité. On obtient ainsi le carbonate de potasse impur souillé, en proportion variable, de sulfate de potasse, de chlorure de potassium, de silice, d'alumine, d'oxydes de fer, de manganèse, etc.

La potasse du commerce est en morceaux d'une couleur brune, rouge brique à l'intérieur, très durs, déliquescents et d'une saveur très alcaline, amère et caustique. La coloration brune est due à la présence de matières organiques. Quand on met dans un fourneau à reverbère et qu'on calcine la potasse obtenue comme il est dit ci-dessus, les matières végétales sont détruites et la potasse prend une couleur blanc bleuâtre; on l'appelle alors *potasse perlasse*.

La potasse brute et la *potasse perlasse* sont principalement fabriquées en Russie, en Pologne, en Amérique, dont les immenses forêts fournissent en abondance du combustible et par suite des cendres. La potasse brute et la potasse perlasse sont d'une grande importance dans plusieurs fabrications. Les procédés qui servent à en déterminer la valeur commerciale ou leur richesse alcaline ont été décrits avec détail à l'article *Alcalimétrie*.

Le CARBONATE DE POTASSE PUR (*sel de tartre, sous-carbonate de potasse, alcali dulcifié*) est un sel anhydre, blanc, déliquescent, inodore et insoluble dans l'alcool. Il se dissout très facilement dans l'eau et il y cristallise en prenant 2 équivalents d'eau. Il fond au rouge sans se décomposer, verdit le sirop de violette et rougit le curcuma.

Il peut contenir des quantités plus ou moins fortes de chlorure, de sulfate de chaux ou de métaux étrangers. Pour l'essayer, on le dissout dans l'eau distillée acidulée par l'acide nitrique: il ne doit se faire aucun précipité par les nitrates

d'argent et de baryte, par l'oxalate d'ammoniaque et par le sulfhydrate d'ammoniaque.

POTASSE CAUSTIQUE, HYDRATE DE POTASSE.— La potasse pure ou caustique est retirée de la potasse du commerce (carbonate de potasse) en dissolvant 1 partie de cette dernière substance dans environ 10 à 12 parties d'eau ; on fait bouillir la solution dans un vase de fer bien propre et on ajoute de la chaux éteinte délayée dans l'eau, par petites quantités à la fois, à la solution bouillante jusqu'à ce qu'en en filtrant une certaine quantité, et en en recevant quelques gouttes dans de l'acide chlorhydrique, on ne puisse plus observer la moindre effervescence. Habituellement, 1 partie environ de chaux vive, préalablement éteinte, est suffisante pour 2 parties de potasse du commerce. On laisse alors déposer la solution, on décante la liqueur claire et on l'évapore dans un vase de fer poli, ou mieux encore dans une bassine d'argent pur, jusqu'à ce qu'elle prenne l'apparence d'une masse sirupeuse, qui se solidifie par refroidissement.

On désigne sous le nom de *potasse à l'alcool* un produit plus pur, que l'on obtient en traitant par l'alcool à 90° et à plusieurs reprises différentes la potasse à la chaux. On réunit les solutions alcooliques, on les décante et on chasse l'alcool par distillation. Le résidu, évaporé dans une bassine d'argent, constitue la potasse à l'alcool. Cette dernière n'est pas encore chimiquement pure.

La potasse caustique est ordinairement en fragments plats, irréguliers et gras au toucher, d'une teinte blanc grisâtre et quelquefois rougeâtre. Quand elle est pure, elle doit être parfaitement blanche ; sa saveur est excessivement caustique et elle possède une légère odeur de lessive de potasse. Comme elle est extrêmement déliquescente et absorbe rapidement l'acide carbonique par son exposition à l'air, on doit la conserver dans des flacons bien bouchés.

La potasse pure ou caustique est généralement souillée par de la *silice* et de l'*alumine* : la présence de ces impuretés est facilement mise en évidence en dissolvant une certaine quantité de potasse à essayer dans l'eau et en sursaturant l'alcali par l'acide chlorhydrique ; on fait évaporer à siccité, on humecte le résidu sec avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis, au bout d'un instant, on verse dessus une quantité d'eau suffisante. La silice restera insoluble, on la recueille sur un filtre, on la lave, on la sèche, on la calcine et on la pèse.

La liqueur séparée par filtration de la silice, traitée par du carbonate d'ammoniaque, produira un précipité blanc floconneux d'*alumine*, si cette base terreuse est présente.

Ce précipité, qui est volumineux, doit être lavé avec de

l'eau chaude, séché complètement, calciné puis pesé.

Si la potasse contient du *peroxyde de fer* elle a une couleur brune ou rougeâtre, et en la dissolvant dans l'eau bouillante, le peroxyde de fer reste à l'état insoluble ; on en peut déterminer la quantité. Pour cela on le recueille sur un filtre, on le lave complètement avec de l'eau chaude, on le sèche parfaitement, on le calcine et on le pèse.

S'il s'y trouve un chlorure (*chlorure de potassium*), on le reconnaît en dissolvant un poids donné de potasse dans l'eau, en sursaturant la solution par l'acide nitrique et en y ajoutant une solution de nitrate d'argent qui produira un précipité blanc de chlorure d'argent. On chauffe la liqueur qui le renferme, puis on recueille le chlorure d'argent sur un filtre; ensuite il est lavé, séché, fondu dans un creuset ou une capsule de porcelaine, et pesé. 143,5 de chlorure d'argent représentent 74,5 de chlorure de potassium ou 1 équivalent de tout autre chlorure.

Ou bien on peut essayer la solution sursaturée par l'acide nitrique, avec une solution normale de nitrate d'argent comme pour l'essai de l'argent (voir *Argent*). Le chlorure de potassium se rencontre presque toujours dans la potasse.

Si la solution, séparée par filtration du chlorure d'argent dans l'opération ci-dessus et essayée par du chlorure de baryum, donne un précipité blanc, insoluble dans l'eau et les acides, c'est un indice de la présence d'un *sulfate*.

Le sulfate de baryte précipité est recueilli sur un filtre, lavé, séché, calciné et pesé. 116,5 de sulfate de baryte représentent 40 d'acide sulfurique et par conséquent 1 équivalent d'un sulfate.

Si la potasse renferme un carbonate (*carbonate de potasse*), l'addition d'un acide produira une effervescence. On détermine la quantité de carbonate présent soit au moyen de l'appareil des D^{rs} *Frésenius et Will* (voir *Alcalimétrie*), soit en ajoutant à un poids donné de la solution diluée avec de l'eau, une solution de baryum qui donnera lieu à un précipité de carbonate de baryte. Quand le précipité s'est complètement déposé, ce qui demande plusieurs heures, on verse le liquide sur un filtre et on ajoute de l'eau chaude au précipité; on agite fortement et on laisse déposer de nouveau. Après avoir répété cette opération plusieurs fois, on recueille le précipité sur un filtre.

On doit recouvrir l'entonnoir pour éviter le contact de l'air pendant la filtration, afin d'empêcher que l'acide carbonique de l'air n'augmente la quantité du carbonate terreux produit. On lave alors le précipité jusqu'à ce que l'eau de lavage cesse de donner un précipité avec une solution de nitrate d'argent acidulée par un peu d'acide nitrique. Le

carbonate de baryte qui est sur le filtre est alors séché, calciné et pesé (il ne peut perdre son acide carbonique que par une température très élevée). Chaque gramme de carbonate de baryte contient $0^{\text{gr}},22414$ d'acide carbonique, ce qui représente par conséquent $0,65166$ de carbonate de potasse.

S'il se trouve en même temps un sulfate et un carbonate, et qu'on emploie une solution de chlorure de baryum, le précipité serait formé de sulfate et de carbonate de baryte. Le précipité collectif serait lavé, séché et pesé, après quoi on le traiterait par l'acide chlorhydrique qui dissoudrait seulement le carbonate et laisserait le sulfate à l'état insoluble. Le poids de ce dernier donnerait la proportion relative de ces deux substances, la perte du poids total indiquant la proportion de carbonate.

S'il se trouve des traces de chaux dans la potasse, l'acide oxalique donnera un précipité d'oxalate de chaux.

SULFATE NEUTRE DE POTASSE (*sel de Duobus*). — Ce sel cristallise en prismes courts à six pans terminés par des pyramides hexaèdres. Les cristaux sont anhydres, durs, blancs, inaltérables à l'air. Leur saveur est légèrement amère; ils décrépitent vivement par la chaleur. Chauffés fortement, ils fondent, mais ne se décomposent pas. Leur densité est $2,4075$.

Selon Gay-Lussac :

100 parties d'eau à 16°	dissolvent	10,5	de sulfate de potasse.		
100	—	39°	—	16,9	—
100	—	101°,6	—	26,3	—

Le sulfate de potasse est complètement insoluble dans l'alcool.

Le sulfate de potasse du commerce contient souvent des *sulfates de zinc*, de *fer*, de *cuiivre*, de *magnésie*, de *chaux*, et quelquefois du *bisulfate de potasse* qui est un corrosif violent.

On y reconnaît la présence du *sulfate de zinc* en dissolvant le sulfate de potasse dans l'eau, en acidifiant avec l'acide nitrique et en sursaturant par l'ammoniaque. S'il y a du *fer*, il se précipitera des flocons bruns rougeâtres de peroxyde de fer qu'on sépare par filtration.

S'il y a du *cuiivre*, la solution prend une teinte bleue. En admettant, cependant, que le sel à essayer ne contienne pas d'autres impuretés que des sulfates de *zinc*, la solution restera parfaitement claire après l'addition de l'ammoniaque, c'est-à-dire que l'ammoniaque peut d'abord déterminer un précipité blanc qui se redissoudra immédiatement dans un

excès de réactif. Si le précipité n'est pas redissous, c'est une preuve qu'il y a une autre base. Dans ce cas on filtre la liqueur, on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque à la liqueur claire, incolore et fortement ammoniacale; s'il se produit un précipité blanc ou des flocons de même couleur, insolubles dans un excès de sulfhydrate d'ammoniaque, on a certainement du sulfure de zinc. Si le sulfure de zinc ainsi produit est en quantité suffisante, on le recueille sur un filtre, on le redissout dans l'acide chlorhydrique et on le fait bouillir jusqu'à ce que toute odeur d'hydrogène sulfuré ait disparu, puis on le filtre et on le reprécipite à l'état de carbonate de zinc par du carbonate de potasse ou de soude, avec les précautions qui sont indiquées à l'article *Zinc* et *Minerais de zinc*.

Si la solution contient la plus faible trace de fer, le précipité de sulfure de zinc produit par le sulfhydrate d'ammoniaque, au lieu d'être blanc, peut être gris ou noirâtre, parsemé de flocons noirs, ou complètement noir, selon la quantité de fer présent. S'il y a du fer il aura été précipité de la solution par l'ammoniaque puis recueilli sur un filtre, lavé, séché, calciné et pesé. S'il y a du fer, et du zinc en même temps, on les séparera au moyen d'une solution de succinate neutre d'ammoniaque, ou par le carbonate de baryte, exactement comme il est dit à l'article *Zinc* et *Minerais de zinc*.

S'il y a du cuivre, la liqueur aura pris une teinte bleue par l'ammoniaque, ou s'il s'y trouve en trop petite quantité pour être mis ainsi en évidence, on peut essayer la solution aqueuse, non ammoniacale, par le ferrocyanure de potassium qui produira un précipité brun rougeâtre avec une teinte cramoisie. Si l'on obtenait ainsi un précipité ou une coloration bleue, cela serait dû à la présence du fer.

Généralement une simple trace de ces impuretés est indiquée par les réactifs ci-dessus.

Si la *magnésie* seule est présente, une partie de la solution du sel non additionnée d'ammoniaque et traitée par la potasse caustique donnera un précipité blanc d'hydrate de magnésie, ou bien encore la solution du sel mélangée avec un excès d'une solution de sel ammoniac, puis essayée avec une solution de phosphate de soude et d'ammoniaque, produira immédiatement un précipité blanc de phosphate ammoniaco-magnésien.

S'il y a de la *chaux*, la solution du sel, essayée par une solution de bioxalate de potasse ou d'oxalate d'ammoniaque, donnera un précipité blanc ou un trouble.

La présence du *bisulfate de potasse* est bien facile à mettre en évidence. En effet, ce sel, au lieu d'être neutre au papier

réactif, rougit le papier bleu de tournesol. Le sel, avant l'essai, doit être humecté d'eau.

En supposant, ce qui est assez rare, que toutes ces impuretés se trouvent ensemble dans le sulfate de potasse, on les reconnaît de la manière suivante : 1° On dissout le sel dans l'eau, on acidule la solution avec de l'acide chlorhydrique et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce qu'on sente fortement ce gaz ; s'il y a formation d'un précipité noir ou brun foncé, c'est du sulfure de cuivre. Pour s'en assurer, on recueille le précipité noir sur un filtre, on le redissout dans de l'acide nitrique et on sursature la solution nitrique par l'ammoniaque ; en présence du *cuivre*, il se produit une coloration bleue caractéristique (bleu céleste) ; 2° A la liqueur séparée par filtration du sulfure de cuivre, on ajoute un excès de sel ammoniac, puis de l'ammoniaque, et qu'il se produise ou non un précipité, on ajoute un excès de sulphydrate d'ammoniaque.

S'il s'est produit seulement un précipité blanc, c'est du sulfure de zinc ; si le précipité est gris ou noir, il peut y avoir du zinc et du fer. On recueille le précipité sur un filtre, on conserve la liqueur pour un essai ultérieur.

On lave le précipité, on le redissout dans l'acide nitrique et on sursature la solution par l'ammoniaque. S'il se produit un précipité brun rougeâtre, insoluble dans un excès d'ammoniaque, c'est du peroxyde de fer. On s'en assure en le redissolvant dans une petite quantité d'acide chlorhydrique, de manière à ce que la solution soit aussi neutre que possible. On en traite une partie avec une solution de ferrocyanure de potassium ; il se forme un précipité bleu de Prusse ; on essaye l'autre partie avec de la teinture de noix de galle ; il se produit une coloration noire. Ces deux réactions mettent hors de doute la présence du fer.

Si on revient à la liqueur séparée par filtration du précipité du peroxyde de fer produit par l'ammoniaque, et qui est fortement ammoniacale, claire et incolore, si on la traite par le sulphydrate d'ammoniaque et qu'on obtienne un précipité blanc, c'est du sulfure de zinc. Le précipité blanc, produit par le sulphydrate d'ammoniaque dans une solution claire, incolore et fortement ammoniacale ou alcaline, ne peut guère être autre chose que du sulfure de zinc.

3° La solution séparée par filtration du précipité produit par l'ammoniaque et le sulphydrate d'ammoniaque et qui a été conservée pour un essai ultérieur est mise à bouillir avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que toute odeur d'hydrogène sulfuré ait disparu. On filtre, s'il est nécessaire, et on fait bouillir la liqueur filtrée avec un excès de carbonate d'ammoniaque additionné d'ammoniaque. S'il se pro-

duit un précipité, c'est du carbonate de chaux. On recueille le précipité sur un filtre, on le redissout dans une petite quantité d'acide chlorhydrique, on neutralise par l'ammoniaque et on essaye par l'oxalate d'ammoniaque. S'il y a de la *chaux*, il se produit un précipité blanc.

Si à la liqueur séparée par filtration du précipité produit à l'ébullition par le carbonate d'ammoniaque on ajoute une solution de phosphate de soude, et qu'il se produise un précipité blanc, c'est du phosphate ammoniac-magnésien, indiquant la présence de la *magnésie*.

POUDRE A CANON

Syn. anglais, Gunpowder.
— allemand, Schicsspulver.

La poudre à canon est essentiellement un mélange mécanique, mais très intime, de trois substances qui sont : le salpêtre, le charbon et le soufre. Ces trois substances se trouvent en proportions variables, selon l'usage auquel est destinée la poudre et le pays où elle est fabriquée.

Le tableau suivant indique la composition de la poudre dans plusieurs contrées.

		SALPÊTRE .	CHARBON .	SOUFRE .
Angleterre . . .	Poudre ordinaire	75,0	12,50	12,50
	Waltham Abbey Mills	75	15	10
	Poudre de chasse	78	12	10
France	Poudre de guerre	76	15	9
	— chasse	75	12,50	12,50
	— mines	78	12	10
Amérique	Poudre ordinaire	62	18	20
Prusse	— —	75	12,50	12,50
Russie	— —	75	12,50	12,50
Autriche	— —	73,78	13,59	12,63
Espagne	— —	76	11,50	12,50
Hollande	— —	76,47	10,78	12,75
Suède	— —	70	14	10
Suisse	— —	75	9	16
Chine	— —	76	14	10
Bavière	— —	75	14,40	9,60
Bade	— —	75	12,25	12,50

Sous l'influence d'une chaleur suffisante, ces trois parties constituantes de la poudre à canon réagissent violemment l'une sur l'autre et dégagent presque instantanément une énorme quantité de gaz duquel dépend l'effet dynamique de la poudre.

Si la chaleur est communiquée à la poudre par une étincelle, le charbon prend feu d'abord, puis le soufre et finalement le salpêtre est décomposé en potasse, azote et oxygène; une petite proportion de potasse est décomposée par le charbon en potassium, eau et oxygène; l'oxygène se combinant avec le soufre produit de l'acide sulfureux dont une partie s'échappe, tandis que le reste se combine avec une partie de la potasse pour former du sulfite de potasse qui reste comme résidu. Une portion du soufre non brûlée reste aussi comme résidu, tandis qu'une autre portion se combine avec le potassium pour former un résidu de sulfure de potassium. Le carbone produit les gaz oxyde de carbone et acide carbonique, tandis qu'une autre portion de ce carbone reste comme résidu. Une portion de l'acide carbonique se combine avec la potasse et donne un résidu de carbonate de potasse; la chaleur excessive produite par la combustion de la poudre décompose l'acide nitrique en azote et oxygène et convertit l'eau en vapeur. L'explosion chasse une portion de résidu sous forme de fumée. Les autres composés qui prennent naissance dans la réaction sont l'hydrogène sulfuré, carbures d'hydrogène, sulfure de carbone, sulfate de potasse et cyanure de potassium.

La vapeur d'eau qu'on trouve parmi les produits gazeux est toujours en très petite quantité; sa présence est due à la propriété que possède le charbon d'absorber l'humidité; ce qui fait que la poudre, même de premier choix et conservée dans des magasins très secs, n'est jamais complètement privée d'humidité.

L'humidité pénétrant les grains de poudre nuit aux effets dynamiques ou balistiques, amène l'efflorescence du salpêtre à la surface des grains, détruit l'homogénéité du mélange et le désagrège. La poudre à gros grains absorbe moins l'humidité que la poudre à petits grains.

Dans les magasins, la poudre ordinaire contient 0,5 à 0,6 p. 100 d'eau; mais si elle reste exposée dans des lieux humides, elle en absorbe des quantités beaucoup plus considérables.

La poudre à gros grains et celle qui est humide laissent dans le canon une couche épaisse qui augmente après chaque coup. Ce qui fait qu'on ne peut se servir de nouveau de l'arme qu'après l'avoir nettoyée. La température produite par la combustion de la poudre est très élevée, et suffisante pour fondre l'or et le cuivre rouge. Les gaz produits par la combustion subissent par conséquent une énorme dilatation. Selon *Gay-Lussac*, 1 volume de poudre produit environ 2 000 volumes de gaz. Mais, pour obtenir tout l'effet dynamique, la combustion doit avoir lieu très rapidement:

c'est pourquoi la puissance balistique de la poudre dépend non seulement des proportions des substances employées, mais encore de leur mélange intime et de l'état de la poudre après sa fabrication.

La poudre doit être assez dure pour ne pas se pulvériser facilement par le frottement, car cette poussière met obstacle à la rapidité de l'inflammation. La bonne poudre doit résister à la pression des doigts et, lorsqu'on la répand sur le dos de la main, elle ne doit pas laisser de tache. Les grains doivent avoir une apparence brillante ou lustrée, et avoir une grosseur proportionnée à l'usage auquel on destine la poudre.

Les grains de poudre à canon doivent être anguleux, durs et secs; ils doivent pouvoir résister à une pression modérée des doigts et ne pas donner de poussière quand on les met dans la main.

Les grains de poudre de chasse doivent être anguleux, durs, de dimensions uniformes et lustrés.

La poudre de mine est semblable à la poudre à canon.

La bonne poudre à canon étalée sur une feuille de papier et enflammée doit brûler rapidement, ne pas laisser de résidu appréciable sur le papier et ne doit pas le brûler.

La poudre possède généralement une couleur foncée; brunâtre ou grisâtre; une couleur très noire indique que le charbon employé était en trop grande quantité ou qu'il était trop dur. Si les grains laissent voir çà et là des points blancs brillants, ils sont dus à une efflorescence du salpêtre, et on les observe généralement sur la poudre qui, après avoir été accidentellement mouillée, a été séchée de nouveau.

Quand la poudre ne contient pas plus de 7 p. 100 d'eau on peut lui rendre sa qualité première par la dessiccation; mais quand elle en contient 8,10 ou 14 p. 100, comme cela arrive quelquefois, on est obligé de la soumettre à une nouvelle fabrication. Comme la poudre qui était humide peut avoir perdu une partie de son salpêtre, il est nécessaire de l'analyser pour déterminer la quantité perdue et la remplacer s'il est nécessaire. Quand elle a été avariée par l'eau de la mer, elle ne peut plus servir, mais on peut en retirer le salpêtre.

ANALYSE DE LA POUDRE

Procédé Uchatius. — Pour déterminer la proportion de salpêtre, on prend 20 grammes de la poudre qu'on introduit dans un flacon avec environ 3 grammes de plomb de chasse, puis on y ajoute à l'aide d'une pipette graduée 200 grammes d'eau de puits; on bouche soigneusement le flacon et on

l'agite pendant huit minutes; au bout de ce temps le salpêtre est complètement dissous. On filtre la solution et on prélève, à l'aide d'une pipette graduée, 172 grammes de la liqueur filtrée que l'on place dans un vase étroit; on amène le tout à la température normale et on y introduit une bulle de verre. Cette bulle est fabriquée de telle sorte que lorsque la poudre contient 75 p. 100 de nitrate de potasse (dans le cas présent 15 grammes) elle vient à la surface, tandis que l'addition de 3 ou 4 gouttes d'eau la fait descendre au fond. Au moyen d'une burette graduée on ajoute des quantités déterminées d'une ou de deux solutions, de façon à produire une augmentation ou une diminution dans la quantité de nitrate de potasse contenue dans la liqueur, égale à un ou plusieurs dixièmes pour cent, jusqu'à ce que la bulle atteigne la surface du liquide. La proportion p. 100 de nitre dans la poudre est ensuite déterminée en ajoutant ou en déduisant de 75 la quantité qui a servi à augmenter ou à diminuer la force de la solution et qu'on a effectuée en ajoutant la liqueur titrante.

On peut aussi doser la poudre en la traitant par l'eau distillée qui dissout le salpêtre; on filtre, on lave le résidu et on évapore la liqueur filtrée; le résidu indique la quantité de salpêtre qui se trouvait dans la poudre. On traite ensuite le dépôt qui se trouve sur le filtre par le sulfure de carbone qui dissout le soufre; on évapore au bain-marie à siccité et on pèse; on obtient ainsi le poids du soufre. Il ne reste plus que le charbon qu'on dessèche et qu'on pèse.

QUININE (SULFATE DE)

Syn. anglais, Sulfate of quinine.

— allemand, Schwefelsaures chinin.

On prépare le sulfate de quinine, surtout avec le quinquina jaune ou calysaya (voir *Quinquina*), par l'action de l'acide sulfurique sur la quinine.

On connaît deux combinaisons de l'acide sulfurique avec le quinine. 1° le sulfate neutre, nommé communément bisulfate. On l'obtient en combinant 1 équivalent de sulfate basique et 1 équivalent d'acide sulfurique étendu d'eau. Il est soluble dans 11 parties d'eau froide et présente une réaction acide.

2° Le sulfate basique de quinine est en petites touffes ou aiguilles, soyeuses et flexibles, rassemblant à l'asbeste, et doué d'une saveur excessivement amère; il est faiblement soluble dans l'eau froide (1 dans 740 d'eau), il se dissout dans 30 parties d'eau bouillante et 60 parties d'alcool

froid. Ce sel s'effleurit à l'air; chauffé, il fond comme de la cire et, à une température de 100°, il devient phosphorescent, surtout par friction.

C'est le sulfate de quinine officinal en France. La solution de sulfate de quinine (quand elle n'est pas trop diluée) est précipitée par la potasse, la soude et l'ammoniaque, sous forme d'un précipité blanc, floconneux, qui est un hydrate de quinine très peu soluble dans un excès de réactif. Cependant un excès d'ammoniaque redissout partiellement le précipité.

Les acides tartrique, oxalique et gallique, et les seils solubles de ces acides, ainsi que l'infusion de galle, produisent dans la solution de sulfate de quinine, un précipité qui est soluble dans un excès d'acide.

Le bicarbonate de soude, d'après *Fréscnius* précipite immédiatement une solution concentrée de sulfate de quinine, et le précipité, dans la solution diluée, se produit par ce réactif dans l'espace d'un quart d'heure, surtout par une vive agitation.

Cette substance très importante est quelquefois falsifiée par des additions de *gomme, sucre, amidon, craie, sulfate de baryte, acide borique, stéarine, sulfate de cinchonine, salicine, maunite, gypse* ou *sulfate de chaux*, et on reconnaît la fraude de la manière suivante.

Si le sulfate de quinine à essayer contient des matières terreuses, comme de la craie, du sulfate de chaux, etc., on reconnaît la présence de ces dernières substances en incinérant une portion de l'échantillon qui laissera ces substances à l'état de cendres fixes, dont le poids peut être déterminé directement. Le sulfate de quinine pur, ne doit pas laisser une trace de résidu; ou bien, comme le sulfate de quinine est soluble dans l'alcool, on traite une portion de l'échantillon par ce dissolvant qui dissoudra le sulfate de quinine (et celui de cinchonine ainsi que la salicine s'il y en a), mais laissera indissoutes toutes les impuretés terreuses, la stéarine, la gomme et l'amidon; on sépare ces impuretés par filtration et on pèse.

Si l'on recherche la stéarine ou l'acide stéarique mélangés au sulfate de quinine, on traite une portion de l'échantillon avec de l'eau acidifiée par l'acide sulfurique. Le sulfate de quinine se dissoudra, et la stéarine restera indissoute et flottera à la surface du liquide; en chauffant, la stéarine s'agglomérera en petites gouttes transparentes qui deviendront solides et opaques par le refroidissement.

On reconnaît la présence du *sucre* par l'odeur de caramel qui se dégage en brûlant une portion du produit suspect sur une lame de platine. Une méthode plus exacte cepen-

dant, consiste à dissoudre un poids donné de sulfate de quinine dans l'eau et à y ajouter de la baryte qui précipitera l'acide sulfurique et la quinine. On filtre alors la liqueur ou on fait passer un courant d'acide carbonique dans la liqueur filtrée, pour précipiter l'excès de la baryte dans la liqueur. Le précipité formé est séparé par filtration, le sucre seul reste en solution dans la liqueur, où on peut facilement le reconnaître à sa saveur douce, surtout si l'on a concentré la liqueur filtrée, et à son action sur la lumière polarisée.

On peut aussi reconnaître la présence du sucre et de la gomme en dissolvant un poids donné de l'échantillon dans l'eau, et en y ajoutant du carbonate de potasse qui précipite la quinine (et la cinchonine) : le précipité est recueilli sur un filtre, séché et pesé. Le sucre et la gomme restent en solution avec le sulfate de potasse résultant de la décomposition du carbonate de potasse employé, et avec la salicine qui peut s'y trouver. En évaporant la solution, on reconnaîtra le sucre à sa saveur douce particulière; si la solution est amère, c'est un indice de la présence de la salicine, qu'on peut caractériser de la manière indiquée plus loin. On fait alors évaporer la solution à siccité à l'aide d'une douce chaleur, et on traite le résidu par l'alcool, le sucre se dissoudra tandis que la *gomme* et le *sulfate de potasse* ne se dissoudront pas. On filtre pour séparer le sucre et on verse de l'eau chaude sur le résidu insoluble qui se redissoudra; on essaye cette solution aqueuse par le perchlorure de fer; la gomme, s'il y en a, sera immédiatement précipitée sous forme d'une masse jaune gélatineuse.

On reconnaît l'*amidon*, en faisant bouillir une portion de l'échantillon avec de l'eau et en laissant refroidir complètement le tout. On essaye la décoction *froide* avec une solution aqueuse d'iode; s'il y a de l'amidon, il se produit une couleur bleue ou presque noire très caractéristique.

Toutes les *substances organiques* (*amidon, gomme, stéarine*, etc.) mélangées au sulfate de quinine sont rapidement décelées en versant quelques goutte d'aide sulfurique concentré sur 10 à 15 centigrammes du sulfate suspect, préalablement placé dans une petite capsule de porcelaine.

Le sulfate de quinine pur est immédiatement dissous, mais l'amidon, la gomme ou le sucre sont carbonisés et la stéarine laissée à l'état insoluble. La stéarine sous l'action de la chaleur se carbonise elle-même, tandis que le sulfate de quinine n'est pas altéré par ce traitement qui le convertit en bisulfate de quinine.

Si le sulfate de quinine contient de la *salicine*, l'addition d'acide sulfurique concentré produira une couleur rouge sang foncée. Cette propriété de se colorer en rouge par

l'acide sulfurique est commune aussi à d'autres principes amers, et de plus nous remarquerons que cette réaction n'a lieu que quand la proportion de salicine est quelque peu considérable, car au-dessous de 10 p. 100, il ne se produit qu'une coloration brune comme pour une matière organique ordinaire. M. *Pelletier* conseille de dissoudre l'échantillon suspect dans six fois son poids d'acide sulfurique concentré, puis de diluer le tout dans 12 parties d'eau; on précipitera ainsi la salicine à l'état incolore; et on peut alors la caractériser par la couleur rouge produite par l'acide sulfurique concentré, comme il a été dit ci-dessus. On bien, on peut dissoudre dans l'eau une portion de l'échantillon, et filtrer s'il est nécessaire; on ajoute alors de l'acide chlorhydrique et on fait bouillir le mélange pendant quelque temps. S'il se produit un précipité, c'est de la salicine; on la recueille sur un filtre et on s'en assure en la traitant par l'acide sulfurique concentré.

La présence du *sel ammoniac* ou d'autres *sels ammoniacaux* est mise en évidence dans le sulfate de quinine, par l'odeur d'ammoniacque qui se dégage quand on triture une portion de l'échantillon avec de la potasse caustique.

Recherche des autres alcaloïdes du quinquina (cinchonine, cinchonidine et quinidine). — On agite 0^{gr},65 de sulfate de quinine dans un tube à essai étroit avec un mélange de 5^{gr},5 d'éther pur et 10 gouttes d'ammoniacque concentré, puis on laisse le tout au repos. Le liquide, au bout d'un certain temps, formera deux couches séparées, incolores et transparentes, sans aucune matière blanche ou cristalline flottant à la ligne de contact des deux couches. Le résultat contraire indiquerait la présence des alcaloïdes précités. Dans ce tube à essai, on dissout 0^{gr},65 de sulfate de quinine dans 5^{gr},5 d'eau distillée et 8 ou 10 gouttes d'acide sulfurique dilué, puis on ajoute 8 grammes d'éther, 3 gouttes d'alcool et 40 gouttes d'une solution de 1 partie de potasse caustique dans 12 parties d'eau; on ferme le tube à essai, on agite et on laisse reposer pendant douze heures. Lorsque le sulfate de quinine est pur, les deux couches liquides et leur ligne de contact seront claires et transparentes, mais s'il y a seulement des traces de cinchonine et de cinchonidine, on les verra flotter comme un nuage blanc à la ligne de séparation entre les deux couches. Quand l'impureté est formée de cinchonidine, on verra à la ligne de contact comme une couche huileuse qui, vue au microscope, paraît constituée de petites particules amorphes, tandis que la cinchonine apparaît cristalline.

En résumé, le sulfate de quinine incinéré ne doit laisser aucun résidu, s'il ne contient pas de sels minéraux.

Il doit se dissondre complètement dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique et dans l'alcool à 60° bouillant.

Il ne doit pas se colorer par l'acide sulfurique concentré.

QUINQUINAS

Syn. anglais, Peruvian bark.
— allemand, Chinarinde.

Les quinquinas sont les écorces de différentes espèces du genre cinchoux de la famille des Rubiacées. Ces végétaux croissent dans l'Amérique du Sud, mais leur consommation toujours croissante a conduit à des essais d'acclimatation à Java et dans les Indes orientales, essais qui ont pleinement réussi.

Le principe actif est représenté par plusieurs alcaloïdes que renferment ces écorces; parmi ces alcaloïdes, dont nous donnerons plus loin l'énumération, le plus important est la quinine découverte, par *Pelletier* et *Caventon* en 1820.

Les sortes de quinquinas employées sont très nombreuses, nous emprunterons à M. *Planchon* les caractères microscopiques et organoleptiques des principales, puis nous donnerons les procédés de dosage d'alcaloïdes les plus employés. Car c'est en ayant recours aux essais chimiques que l'on peut acquérir les indications les plus certaines sur la valeur des quinquinas.

Les sortes de quinquinas officinales sont au nombre de trois. Le *quinquina jaune*, donné par le *Cinchona calisaya*, le *quinquina gris huanuco*, donné par le *Cinchona micrantha*, le *quinquina rouge*, fourni par le *Cinchona succurubra*.

1° QUINQUINA JAUNE

Le *quinquina jaune* est donné par le *Cinchona calisaya* qui croît surtout en Bolivie.

Il se présente sous forme d'écorce jaune fauve, de 10 à 15 millimètres d'épaisseur, sans périderme; la surface externe est marquée de nombreux sillons longitudinaux rappelant l'empreinte laissé par le doigt, d'où le nom de sillons digitaux.

L'examen microscopique montre de l'extérieur à l'intérieur :

1° Une portion subéreuse formée de plusieurs rangées de cellules aplaties de dehors en dedans;

2° Une écorce moyenne formée d'une parenchyme de cellules étendues tangentiellement, remplies de chlorophylle, ou de grains d'amidon ou de cristaux. Au milieu de ces

cellules sont quelquefois des cellules pierreuses; vers la partie interne de cette couche sont des vaisseaux laticifères;

5° Le liber formé au milieu d'un parenchyme analogue à celui de la zone précédente, de cellules fibreuses, cette zone est parcourue par des rayons médullaires.

Les fibres libériennes sont fines, peu adhérentes, se détachent en une sorte de poussière ou de fines aiguilles qui pénètrent dans la peau en produisant un prurit désagréable. Ces fibres fines sont caractéristiques des bonnes espèces; dans les espèces inférieures, au contraire, on trouve dans le liber de grosses cellules adhérentes entre elles, donnant une structure plus grossière et pas de poussière pruriente. Généralement dans le *Cinchona calisaya* des exfoliations péridermiques ont supprimé les couches extérieures au liber.

Le quinquina calisaya donne par kilogramme 25 à 50 grammes de sulfate de quinine et 6 à 8 grammes de sulfate de cinchonine,

Parmi les quinquinas jaunes, on peut encore ranger les *quinquinas de la Nouvelle-Grenade*, comprenant le *quinquina lancifolia* et le *quinquina Pitayo*; le *quinquina maracaïbo* constitue une sorte inférieure.

2° QUINQUINA GRIS

Le *quinquina gris* officinal est le *quinquina huanuco* donné par les *Cinchona nitida*, *micrantha* et *péruviana*.

Ces écorces se présentent en tubes plus gros que ceux de Loxa, à diamètre pouvant atteindre 2 centimètres. La surface externe est lisse, ocracée, la cassure fibreuse.

Le *C. micrantha* donne par kilogramme, 2 grammes de sulfate de quinine et 8 à 10 grammes de sulfate de cinchonine.

Le *quinquina Loxa* est donné par le *C. officinalis*, il vient des environs de Loxa (Equateur), et se présente sous forme de tubes cylindriques réguliers, de dimension peu considérable. La surface extérieure est recouverte de lichens gris blanchâtres, elle offre des stries régulièrement espacées. La face interne est brun rougeâtre; au-dessous du périoderme est un cercle résineux très apparent.

La quantité d'alcaloïdes donnée par ce quinquina varie suivant les espèces: certaines donnent 5 à 10 p. 100 de cinchonidine et de quinidine, d'autres en donnent jusqu'à 25 et 50.

5° QUINQUINA ROUGE

Le *quinquina rouge vrai* est donné par le *Cinchona succirubra*, qui croît dans la province de Quito et que l'on cultive aussi dans les plantations des Indes anglaises.

Ce quinquina offre les caractères suivants : morceaux plats, de couleur rouge, épais de 5 à 12 millimètres, à périderme épais, fendillé, quelquefois verruqueux. Au-dessous du périderme est un cercle résineux très épais et très marqué. La texture du liber est finement fibreuse et donne à la cassure une poussière de fibres prurientes.

Au microscope on voit, de dehors en dedans, des cellules tubéreuses à parois fortement colorées, au-dessous, une zone parenchymateuse de cellules à parois minces remplies de matière colorante rouge. Le liber présente de larges rayons médullaires à cellules développées ; les fibres libériennes sont bien développées.

La saveur du quinquina rouge est amère ; il contient beaucoup de rouge cinchonique et est très riche en alcaloïdes. On y trouve 20 à 50 grammes de sulfate de quinine et 10 à 12 grammes de sulfate de cinchonine par kilogramme d'écorce.

FAUX QUINQUINAS

On comprend sous ce nom plusieurs écorces n'appartenant pas aux cinchona et ne contenant pas les alcaloïdes auxquels ces derniers doivent leurs propriétés. Parmi ces écorces on peut citer :

a. Le *quinquina nova*, écorce du *Cascarilla magnifolia*, qu'on a substituée au quinquina rouge ; elle ne contient pas d'alcaloïdes. Les caractères distinctifs consistent en ce que les cellules fibreuses des cascarilla sont moins développées, ont des parois moins épaisses que dans les cinchona ; de plus la tunique cellulaire est imprégnée d'une substance gommo-résineuse plus tenace que dans la couche analogue de l'écorce des cinchona ; la présence de ces sucs lui donne une dureté caractéristique.

b. Le *quinquina Piton*, fourni par l'*Exostemma floribundum*, morceaux minces, gris intérieurement, à texture fibreuse. saveur amère, nauséuse et non franche comme celle des quinquinas.

c. *Quinquina caraïbe*, écorce de l'*Exostemma caribicum*, saveur mucilagineuse et sucrée, devenant amère et désagréable, colore la salive en jaune verdâtre.

Pour plus d'indications sur les caractères des écorces de quinquinas, on pourra consulter la thèse de M. Planchon (*Ec. de pharmacie*, 1864).

Les principaux alcaloïdes contenus dans les quinquinas sont :

La quinine, $C^{40} H^{24} Az^2 O^4$ et ses isomères :

La quinidine et la quinicine.

La cinchonine, $C^{40} H^{24} Az^2 O^2$ et ses isomères :

La cinchonidine et la cinchonine.

Ces alcaloïdes ont principalement leur siège dans le tissu cellulaire interposé aux fibres du liber pour la quinine et le tissu constituant l'enveloppe cellulaire proprement dite pour la cinchonine ; ajoutons que l'opération du moussage augmente notablement la richesse des écorces en alcaloïdes.

Dosage des alcaloïdes des quinquinas.— Le procédé suivant est indiqué par *Hoffmann* dans *Manual of chem. anal., as applied to the examination of medicinal chemicals*.

On réduit en poudre une certaine quantité d'écorce, et l'on en prélève 10 grammes que l'on mêle avec un égal volume de verre concassé ; on introduit le tout dans une allonge dont la partie inférieure est garnie de coton. La poudre est ensuite recouverte d'une couche de verre concassé et on verse doucement à sa partie supérieure de l'eau acidulée avec environ 1 p. 100 d'acide sulfurique concentré ; cette addition est continuée jusqu'à ce que le liquide ait pénétré toute la colonne et commence à passer. On bouche alors l'orifice supérieur et on laisse le tout au repos pendant plusieurs heures. Après ce temps on ajoute de nouveau de l'eau acidulée jusqu'à ce qu'une petite quantité du liquide qui passe, reçu dans un verre de montre, cesse d'avoir un goût amer et ne précipite plus par l'ammoniaque. Le liquide recueilli est alors placé dans une capsule de porcelaine et additionné de 3 grammes de marbre calciné, puis on évapore à siccité au bain-marie. Le résidu sec est trituré, introduit dans un flacon et épuisé par l'alcool fort.

La solution alcoolique filtrée est évaporée à une douce chaleur dans un vase taré ; lorsque le produit est sec on le laisse pendant plusieurs heures à 80° centigrades, enfin on pèse, en déduisant la tare on obtient à peu près le poids des alcaloïdes contenus dans 10 grammes de l'écorce.

D'après F. Hoffmann, la méthode la plus recommandable pour estimer la valeur commerciale d'une écorce de quinquina destiné à la fabrication de sulfate de quinine est la préparation du sulfate de quinine effectuée en petite quantité d'après le procédé de *U. S. pharmacopeia*.

575 grammes d'écorce en poudre grossière sont délayés dans deux litres et demi d'eau additionnée de 15 grammes d'acide chlorhydrique de densité 1,16.

Le mélange est laissé en contact pendant douze heures puis soumis à l'ébullition pendant une heure dans une capsule

de porcelaine. On passe alors à travers un linge et le résidu est traité à deux reprises différentes, à l'ébullition, par la moitié d'un mélange formé de 1,500 grammes d'eau et 10 grammes d'acide chlorhydrique. On passe avec légère expression, on ajoute sur le linge 200 grammes d'eau bouillante et on presse de nouveau.

Les liquides obtenus sont réunis dans une capsule de porcelaine et chauffés; on y ajoute alors en remuant continuellement avec une baguette de verre un lait de chaux, formé de 55 grammes de chaux vive, délayée dans 250 grammes d'eau. L'addition du lait de chaux est continuée jusqu'à cessation du précipité d'alcaloïdes. Le précipité est recueilli sur un filtre et lavé à l'eau distillée, jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule ne précipite plus par le nitrate d'argent acidulé. Le précipité est alors séché puis séparé du filtre par des additions successives d'alcool bouillant que l'on décante; on continue les affusions d'alcool, jusqu'à ce que le liquide obtenu n'ait plus d'odeur amère. Les solutions alcooliques obtenues sont mêlées, concentrées en consistance sirupeuse par évaporation ou distillation. Le résidu est mis dans un verre à précipité avec 575 grammes d'eau bouillante, on chauffe à l'ébullition et on ajoute une quantité d'acide sulfurique dilué suffisante pour dissoudre la quinine; on ajoute alors 50 grammes de charbon animal commun, ou la quantité nécessaire pour donner une légère réaction acide au tournesol.

Après quelques minutes d'une légère agitation, la liqueur est filtrée chaude et le résidu lavé sur le filtre avec un peu d'eau bouillante. Le liquide filtré est abandonné à la cristallisation, les cristaux sont séparés du liquide et égouttés. On les sèche dans une capsule de porcelaine couverte de papier buvard à une température ne dépassant pas 50° centigrades, pour éviter l'efflorescence. Le liquide restant est soumis à l'ébullition jusqu'à évaporation des deux tiers, puis on le laisse cristalliser. Ces cristaux sont séparés et séchés comme les autres.

L'eau mère peut donner une nouvelle quantité de sulfate de quinine par précipitation par l'ammoniaque, traitement du précipité, comme plus haut avec des quantités proportionnées d'eau distillée, d'acide sulfurique et de charbon animal.

La quantité totale de sulfate de quinine obtenu représente, étant desséchée, la quantité du sel donné par 575 grammes d'écorce.

La *British pharmacopeia* donne le procédé suivant pour doser la quinine dans les quinquinas.

On fait bouillir pendant un quart d'heure dans 30 grammes

d'eau distillée acidulée 6^{sr},50 d'écorce réduite en poudre fine, puis on laisse macérer vingt-quatre heures. On met le tout dans une petite allonge et, lorsque le liquide a cessé de couler, on verse par intervalles environ 45 grammes d'eau acidulée jusqu'à ce que le liquide qui passe soit incolore. On ajoute alors à la solution recueillie une solution de sous-acétate de plomb jusqu'à ce que toute la matière colorante soit précipitée. On doit veiller à ce que le liquide reste acide pendant l'opération. On filtre et on lave à l'eau distillée. Le liquide filtré est additionnée de 2^{sr},50 d'hydrate de potasse ou plus, jusqu'à ce que le précipité formé se redissolve; enfin on ajoute 20 grammes d'éther. On agite vivement et après avoir décanté l'éther on répète l'opération avec 10 grammes d'éther jusqu'à ce qu'une goutte d'éther employé ne laisse plus de résidu. Les solutions éthérées réunies sont évaporées dans une capsule. Le résidu qui, sec, consiste en quinine presque pure, doit représenter 2 p. 100 du poids de l'écorce employée et doit être facilement soluble dans l'acide sulfurique dilué.

Voici le procédé indiqué par M. Carles (voir *Thèse, École de pharmacie*, 1871).

« Un échantillon moyen d'écorces est réduit en poudre demi-fine et passé au tamis de crin; nous en prélevons 20 grammes et les mêlons intimement dans un mortier avec 6 à 8 grammes de chaux éteinte, préalablement délayée dans 55 grammes d'eau. Le mélange étendu sur une assiette est rapidement sec en été; mais on arrive à un aussi bon résultat en hâtant la dessiccation à la chaleur du bain-marie. Dès que la poudre a perdu toute humidité apparente, on écrase les grumeaux au pilon, on la tasse assez fortement dans une allonge de verre munie à la base d'une boule de charpie et on y verse du chloroforme par affusions répétées. On bouche. Si l'on a bien opéré, 150 grammes environ de chloroforme suffisent. Pour enlever celui qui adhère au marc, on le déplace par l'eau et l'on reçoit la colature dans une capsule. Lorsque tout le chloroforme est écoulé (on observe un temps d'arrêt avant l'arrivée de l'eau), on porte la capsule au bain-marie. Le résidu solide est composé des alcaloïdes mêlés environ à leur poids de matières résinoïdes; on sépare les premiers en reprenant à plusieurs fois ce résidu par l'acide sulfurique, au dixième (10 à 12 centimètres cubes suffisent). Cette dissolution jetée sur un très petit filtre mouillé passe incolore; on la porte à l'ébullition et au moyen d'une pipette on y ajoute à ce moment assez d'ammoniaque, d'abord concentrée, puis étendue, pour lui conserver une réaction à peine acide. Toute la quinine cristallise alors à l'état de sulfate et après refroidissement forme un gâteau solide.

Il ne reste plus qu'à l'égoutter sur un petit filtre double, sans plis, à déplacer les eaux mères par quelques gouttes d'eau, l'exprimer, le sécher entre deux papiers et le peser. Les autres alcaloïdes restent dans les eaux mères d'où on les séparera par précipitation, l'éther indiquera leur identité. Par suite d'une trop grande acidité laissée aux liqueurs, il peut arriver qu'une portion de la quinine soit restée en dissolution. Dans ce cas nous ajoutons à ces eaux mères de l'ammoniaque en léger excès, et retirons comme ci-dessus les alcaloïdes ainsi précipités. »

On a reproché à ce procédé quelques inconvénients. La saturation par l'ammoniaque constitue un point délicat, puis il reste en dissolution dans le sulfate d'ammoniaque un peu de sulfate de quinine; enfin il faut bien s'assurer que la quantité de chloroforme a été suffisante pour l'épuisement complet, ce dont on peut se rendre compte en recueillant quelques gouttes du liquide qui passe et l'évaporant à siccité.

MM. *Glénard* et *Guillermond* ont indiqué un procédé qui consiste à effectuer les opérations suivantes :

1° Isoler la quinine en la dégageant de ses combinaisons au moyen d'une quantité convenable de chaux ajoutée au quinquina pulvérisé;

2° Traiter par déplacement le mélange de quinquina et de chaux par un volume déterminé d'éther pur qui dissout toute la quinine;

3° Doser la quinine dissoute dans un volume connu de la solution par une opération alcalimétrique.

Nous n'indiquerons pas le mode opératoire de ce procédé qui nécessite l'emploi d'un appareil, le quinimètre. Nous renvoyons pour plus d'indications au *Journal de pharmacie et de chimie* (T. XXXVII, p. 5 et T. XLI, p. 40, 5^e série). Ce procédé donne des résultats un peu trop élevés.

Pour le dosage total et la séparation des alcaloïdes du quinquina, on pourra employer le procédé de M. de *Vry* (*Moniteur scientifique*, 1873), procédé qui donne des résultats très exacts.

M. *Pascal* prescrit pour l'essai rapide une méthode qui consiste dans l'ébullition de 20 grammes de poudre de quinquina dans 250 grammes d'eau acidulée d'acide chlorhydrique.

On délaye dans la décoction 20 grammes de chaux déliée en poudre. On évapore au bain-marie, on dessèche. Le résidu est traité par l'éther pur à 65, par lixiviation.

L'éther évaporé donne la teneur en quinine.

D'autres procédés ont été indiqués, parmi lesquels nous citerons :

Le procédé *Herbelin*, dans lequel la dissolution de la quinine est opérée au moyen de la benzine.

Le procédé *Landrin* avec l'huile lourde de schiste.

Le dosage des alcaloïdes indique non seulement si l'écorce appartient à une espèce ayant de la valeur, mais encore si le quinquina n'a pas été épuisé, séché, avant d'être livré au commerce.

On reconnaît en outre ces quinquinas à leur saveur salée et non amère, aux cristaux de sel ammoniac qu'ils offrent quelquefois, enfin aux acides qu'ils retiennent et que l'on pourra déceler après macération dans l'eau.

RÉSINE

(COLOPHANE.)

Syn. anglais, Resin. Colophonium.
— allemand, Harz.

La résine commune est le résidu que l'on obtient après la distillation des différentes espèces de térébenthine. Si la distillation est poussée jusqu'à siccité, la résine est appelée résine brune ordinaire, dans le cas contraire elle est jaune et prend le nom *colophane*. Cette dernière ou résine jaune est plus molle et plus ductile; propriété qu'elle peut devoir à la petite quantité d'essence de térébenthine qu'elle retient. On la préfère généralement et elle atteint un prix un peu plus élevé, mais elle est rarement pure, car elle n'est souvent que la résine brune ordinaire qu'on a rendue jaune par addition d'eau. Il suffit en effet de faire bouillir la résine brune dans l'eau pendant quelque temps pour la convertir en résine jaune; la résine brune peut par ce moyen s'emparer d'une assez grande quantité d'eau dans quelques minutes. On reconnaît cette fraude en plaçant la colophane pendant quatre ou cinq heures dans une étuve chauffée à 100°, la véritable résine jaune reste inaltérée, tandis que celle qui a été mélangée d'eau, revient à l'état de résine brune.

RHUBARBES

Syn. anglais, Rhubarb.
— allemand, Rhabarber.

On désigne sous le nom de rhubarbes des produits de plusieurs espèces de *Rheum*, cultivés en Asie et en Europe. Tantôt c'est la racine ou une portion rhizôme, tantôt c'est

la partie aérienne de l'axe, comme M. Baillon l'a montré pour la rhubarbe officinale.

La rhubarbe des pharmacies vient de la Chine et se trouve désignée, d'après la voie qu'elle a suivie pour arriver en Europe, sous les noms de rhubarbe de Russie, de Perse, de rhubarbe chinoise, hollandaise, etc.

Elle est facile à distinguer des rhubarbes indigènes ou Rhapontics qui se présentent sous la forme de morceaux cylindriques dont la coupe est régulièrement striée de rayons médullaires allant directement du centre à la circonférence, en lignes à peu près droites.

La rhubarbe d'Asie, seule employée par les pharmaciens, se présente en général sous la forme de morceaux volumineux, de dimensions variables, cylindriques ou anguleux, d'une couleur jaune, plus ou moins foncée, légèrement rougeâtre. La surface, presque toujours pulvérulente, est marquée de stries blanchâtres, losangiques et assez apparentes.

On trouve fréquemment dans le commerce des produits qui présentent une assez belle apparence ayant été roulés par les marchands dans la poudre de rhubarbe, mais qui sont noirs à l'intérieur, par suite d'une mauvaise dessiccation. Souvent aussi les morceaux importés en Europe sont la proie des larves d'insectes. Il suffit de les casser pour reconnaître ces altérations.

La bonne rhubarbe doit être très aromatique, ferme, compacte et lourde, les morceaux poreux sont mauvais ou d'une qualité inférieure.

La rhubarbe en morceaux est moins sujette aux falsifications que la rhubarbe pulvérisée. Celle-ci est souvent mélangée de gomme-gutte. On reconnaît facilement cette fraude en faisant digérer une certaine quantité de la poudre dans l'éther, et en versant quelques gouttes de la solution dans de l'eau. S'il y a de la gomme-gutte, on verra flotter à la surface une pellicule d'un jaune opaque, qui, par l'addition de potasse, se dissoudra avec une coloration rouge intense.

On a ajouté aussi à la poudre de rhubarbe de l'ocre jaune dans ce cas, on obtient par incinération une cendre fortement ferrugineuse.

Si l'on soupçonne la présence de poudre de curcuma M. Howe conseille d'opérer ainsi : placer une pincée de poudre sur du papier à filtrer blanc et l'humecter avec un peu de chloroforme. Dessécher, puis mettre sur la partie plus colorée de la tache formée un peu de borax pulvérisé et une goutte d'acide chlorhydrique ; s'il y a du curcuma on obtient rapidement une couleur rouge brun.

ROCOU

Syn. anglais, Anotto.
— allemand, Arnotta.

Le rocou est une matière colorante d'une consistance pâteuse, employée dans la teinture de la soie et de la laine, dans la préparation de certains vernis, etc...

On le prépare en faisant macérer dans l'eau bouillante les fruits du *Bixa Orellana*; on laisse la matière se déposer, on décante l'eau et on fait sécher à l'ombre; la matière colorante est quelquefois mêlée avec de l'huile avant dessiccation. Le rocou se trouve en masses plates ou cylindriques. Ces deux variétés sont distinguées en Angleterre sous les noms de *roll* et de *cake annotto*.

Le *cake annotto* ou rocou en gâteaux vient presque exclusivement de Cayenne. Il doit être d'une couleur jaune brillante, un peu ferme et doux à toucher.

Le *roll annotto* ou rocou en cylindres vient du Brésil. Il est dur et sec, brun à l'extérieur et rouge à l'intérieur. C'est cette sorte qui est la plus employée en Angleterre pour colorer le fromage dans la proportion de 50 grammes environ pour 50 kilogrammes de lait caillé. Cette addition de rocou au fromage n'est en aucune façon préjudiciable à la santé, pourvu que cette substance soit pure. Mais malheureusement elle est quelquefois falsifiée avec du *minium* et de l'*ocre rouge*. L'usage de ce rocou est très nuisible et a déjà occasionné des accidents graves (voyez *Fromage*).

Le meilleur moyen de découvrir la présence du plomb dans le rocou est d'en chauffer une certaine quantité sur un charbon à la flamme de réduction du chalumeau; on obtiendra ainsi un bouton de plomb métallique.

La proportion d'ocre peut être déterminée avec une exactitude suffisante en incinérant un poids donné de l'échantillon et en lavant le résidu avec de l'eau; on sèche et on filtre.

La composition du rocou est :

Matière colorante.	28
Matière colorante extractive. . . .	20
Gomme.	26
Matière ligneuse mélangée à une substance acide et aromatique. .	20
Total.	<hr/> 94

Les rocous du commerce contiennent en moyenne 68 p. 100 d'eau (*Chevreul*).

SAFRAN

Syn. anglais, Saffron.
— allemand, Safran.

Le safran est formé par les stigmates de la fleur du *Crocus sativus*, de la famille des Iridées. On le trouve dans le commerce habituellement sous la forme de pains ronds et plats (le safran de Perse est en pains de 25 à 30 centimètres de diamètre et de 1 à 2 centimètres d'épaisseur). Le safran contient une matière colorante jaune d'une grande intensité et soluble dans l'eau, l'alcool, les huiles fixes et volatiles. Le safran était primitivement importé de la Perse, mais on le cultive maintenant en Europe, principalement en Espagne et en France. Le plus estimé est le safran du Gâtinais, qui se trouve en longs filaments d'un beau rouge, très aromatiques, élastiques et un peu humides généralement.

Viennent ensuite les safrans d'Angoulême, d'Avignon, de Carpentras et d'Orange.

Les pétales filamenteux du safran de Perse, sont beaucoup plus grands que ceux du safran européen et ils sont en même temps plus foncés et moins chargés en saveur et en matière colorante.

Le bon safran est en filaments rouges, longs et flexibles ; il a une odeur particulière, aromatique, agréable et piquante, et une saveur chaude, un peu amère. Les pains doivent être légèrement humides d'une texture serrée et tacher les doigts.

Le safran le meilleur est celui qui ne contient que peu d'étamines, reconnaissables à leurs anthères et à leur belle couleur jaune. Si les pains ont une couleur brune ou jaune pâle, qu'ils soient onctueux visqueux, c'est un signe qu'ils sont trop vieux ou de mauvaise qualité, et doivent être rejetés.

Le safran étant d'un prix toujours élevé est souvent falsifié, on lui ajoute d'autres plantes, tels que les pétales de *carthame*, de *souci*, des étamines de *Crocus vernus*, des fleurs de *Fuminella* et mêmes des fibres musculaires desséchées.

On reconnaît cette falsification en faisant bouillir une portion de l'échantillon dans l'eau et en comparant les fibres avec celles d'une portion de safran pur traité de la même manière.

Le pouvoir colorant relatif des safrans peut aussi servir à en déterminer la valeur.

On fait l'essai avec le colorimètre, exactement comme il a été décrit aux articles *Garance* et *Indigo*.

Quelquefois le safran a été en partie privé de sa matière colorante par infusion, séché, puis vendu à cet état. Ce safran est reconnaissable à sa couleur rouge terne qui est uniforme partout, et par son odeur qui est beaucoup plus faible. Il colore à peine en jaune l'eau ou la salive.

On y a ajouté aussi du miel pour augmenter son poids ; il suffit de le traiter par l'eau distillée et de précipiter la matière colorante par le sous-acétate de plomb. On élimine le plomb par l'hydrogène sulfuré, on évapore à siccité et on retrouve dans le résidu le miel qui réduit facilement la liqueur de *Fehling* (*E. Baudrimont*).

Si le safran a été huilé, il graisse le papier dans lequel on l'enveloppe.

SAFRE

Syn. anglais, Zaffre.

Le safre est essentiellement une combinaison de silice et d'oxyde de cobalt ; celui du commerce est formé de minerai de cobalt grillé et de quartz finement pulvérisé, il contient par conséquent tous les oxydes métalliques qui peuvent se rencontrer dans le minerai. Un bel échantillon analysé par *Normandy* contenait :

Oxyde de cobalt	15,05
Peroxyde de fer	56,07
Alumine.	5,05
Silice.	45,05
Arsenic.	0,08
Eau et perte	3,04
Total.	<u>100,00</u>

Mais d'autres échantillons ne contiennent que 1 à 5 p. 100 de cobalt et de 2 à 6 p. 100 de nickel ; ils contiennent aussi du cuivre et quelquefois de l'argent.

L'analyse du safre se fait comme celle du minerai de cobalt et de nickel, le minerai ou le safre préalablement réduit en poudre fine est traité par l'acide chlorhydrique ou l'eau régale, et la solution ainsi obtenue est filtrée afin de séparer la silice qui est généralement sous forme de sable ferrugineux ; ou bien le minéral pulvérisé peut être fondu avec quatre fois son poids de carbonate de potasse, le creuset contenant la masse fondue est placé dans une grande capsule ; sur cette masse, on verse graduellement.

et par petites quantités à la fois, de l'acide chlorhydrique dilué, tant que l'effervescence subsiste; la grande capsule a pour but de recueillir les petites portions de matière qui peuvent être projetées par l'effervescence. On fait alors évaporer le tout à siccité; on arrose la masse sèche avec de l'acide chlorhydrique dilué et on filtre pour séparer la silice. Quel que soit le moyen employé pour effectuer la solution, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution acide et on laisse digérer le tout pendant quelques heures dans un lieu chaud. Le cuivre, l'argent et l'arsenic qui peuvent se trouver dans la liqueur seront précipités; si le fer est présent, ce qui est presque toujours le cas, il se produira un précipité de soufre provenant de la décomposition de l'hydrogène sulfuré employé, surtout si on s'est servi d'eau régale. On sépare ces substances par filtration et si on a effectué la solution du minéral avec de l'acide chlorhydrique ou de l'eau régale, on ajoute de l'acide nitrique à la liqueur filtrée, afin de peroxyder le fer qu'elle contient en même temps que les oxydes de cobalt et de nickel. La liqueur filtrée doit avoir été portée préalablement à l'ébullition jusqu'à ce que toute odeur d'hydrogène sulfuré ait disparu. On neutralise alors la liqueur par l'ammoniaque jusqu'à ce que quelques flocons de peroxyde de fer aient commencé à paraître, et on achève les précipitations par une solution de succinate neutre d'ammoniaque. Le persuccinate de fer ainsi précipité est recueilli sur un filtre, soigneusement lavé, calciné et pesé à l'état de peroxyde de fer.

On ajoute une grande quantité d'une solution de sel ammoniac à la liqueur séparée par filtration du persuccinate de fer, et on étend la solution de beaucoup d'eau privée d'air par ébullition; pendant que la solution est encore chaude, on l'introduit dans un flacon muni d'un bon bouchon, on y ajoute une solution de potasse, on ferme le flacon et on laisse reposer jusqu'à ce que la liqueur ait pris une belle couleur rouge clair. On doit ajouter davantage de potasse, s'il est nécessaire, jusqu'à ce qu'on obtienne ce but.

Le précipité est formé d'oxyde de nickel, qui est recueilli sur un filtre, séché, calciné et pesé.

La liqueur séparée par filtration de l'oxyde de nickel est alors traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque qui précipite le cobalt à l'état de sulfure noir. On recueille ce dernier sur un filtre et on le lave avec de l'eau contenant un peu de sulfhydrate d'ammoniaque. On détache aussi complètement que possible du filtre le précipité de sulfure, et on l'introduit

dans un vase de verre, puis on brûle le filtre sur le couvercle d'un creuset de platine, et on ajoute les cendres à la masse qui se trouve dans le vase; on fait alors bouillir le tout avec l'acide nitrique jusqu'à ce que le soufre se soit séparé en masse d'une couleur jaune pur. On dilue la liqueur avec de l'eau, on filtre et on précipite le cobalt à l'état d'hydrate par une solution de potasse. Le précipité est recueilli sur un filtre, lavé avec de l'eau chaude, séché, calciné et pesé. L'hydrate de cobalt, après la calcination, est à l'état d'oxyde intermédiaire contenant 3 équivalents de cobalt et 4 d'oxygène. Quand on veut avoir la quantité exacte de cobalt contenu dans l'hydrate, on chauffe l'oxyde de cobalt calciné dans un ballon de verre dans lequel on fait passer un courant d'hydrogène qui le réduit à l'état de cobalt métallique; on le pèse sous cette forme (voir *Cobalt*).

SAVON

Syn. anglais, Soap.
— allemand, Seife.

Le savon est un objet très important de fabrication et de commerce; c'est un composé résultant de la combinaison de certains principes dérivés des corps gras, huiles, graisses et résines avec certaines bases salifiables qui, dans les savons solubles, sont la potasse et la soude.

Les huiles et les corps gras sont formés principalement par trois principes, de consistance différente, l'un plus fluide que les deux autres. Le premier, c'est l'*oléine*, toujours liquide à la température ordinaire; les deux autres sont appelés *stéarine* et *margarine*. Ces substances, au point de vue chimique, sont regardées comme des éthers résultant de la combinaison des acides stéarique, margarique, oléique, etc., avec la glycérine, corps découvert par *Scheele*, et appelé par lui principe doux des huiles.

M. *Berthelot* a démontré que la glycérine était un alcool triatomique et il est parvenu, dans une série de synthèses remarquables, à reconstituer les gras naturels. Les corps gras peuvent être considérés, au point de vue chimique, comme des éthers de la glycérine. On traite ces substances (c'est-à-dire l'*oléine*, la *stéarine*, la *margarine*, etc.; ou bien les graisses ou les huiles) par une solution de potasse ou de soude; il se forme des savons, c'est-à-dire des oléates, margarates, stéarate de soude ou de potasse et de la glycérine qu'on élimine le plus souvent.

SUBSTANCES employées.	COMPOSITION.	PRODUITS de la réaction.
Graisses et huiles éthers de la gly- cérine.	{ Acide oléique. . . } { Acide stéarique. . } { Acide margarique } + Glycérine.	{ Oléate. Stéarate. Margarate, etc. de potasse ou de soude, c'est- à-dire savon.
Potasse ou soude.		
Eau.		Glycérine.

Le savon fabriqué avec la soude est dur ; celui fait avec la potasse est mou, et le degré de consistance dépend en outre de la quantité de stéarine et de margarine ou d'oléine contenue dans la matière grasse employée ; plus cette dernière contient d'oléine proportionnellement à la stéarine et à la margarine, plus le savon fabriqué sera mou, et *vice versa*. Le savon le plus mou, par conséquent, serait celui fabriqué complètement avec l'oléine et la potasse (oléate de potasse), le plus dur serait celui fait avec la stéarine et la soude (stéarate de soude). Les savons ordinaires, cependant, sont des mélanges de ces acides gras en proportion variable, selon l'espèce de graisse ou d'huile employée.

Les corps employés pour la fabrication du savon sont l'huile d'olive, le suif, le lard, les huiles de chènevis, d'amandes, de lin, graisse de cheval, navette, œillette, les huiles de cétacés, de foie de morue et d'autres poissons, les huiles de coco et de palme, des graisses de cuisine et d'os, et de la résine. Cette dernière substance donne toujours, même avec la soude, une sorte de savon mou, visqueux, grâce à sa grande affinité pour l'eau ; de sorte que, même après sa dessiccation artificielle, le savon tombe en déliquescence par son exposition à l'air et revient à l'état mou.

Sur le continent, on emploie principalement pour la fabrication des savons durs de l'huile d'olive mélangée avec un cinquième d'huile de navette. On a toujours recours à cette addition d'huile de navette, parce que l'huile d'olive seule donne un savon si dur et si compact qu'il ne se dissout que difficilement et lentement dans l'eau, ce qui n'a pas lieu avec l'huile de navette ou d'autres huiles analogues, c'est-à-dire des huiles qui deviennent épaisses et visqueuses au contact de l'air. L'expérience en effet a appris que les

huiles qui deviennent plus rapidement visqueuses à l'air donnent avec la soude un savon plus mou que celui fait avec des huiles qui, comme l'huile d'olive, restent longtemps limpides au contact de l'air. L'addition d'huile de navette, a donc pour effet de modifier le degré de consistance du savon.

Ces savons portent généralement le nom de savon de Marseille ; ils sont fabriqués dans le midi de la France et en Italie ; mais outre ce savon blanc, on trouve dans le commerce des savons marbrés qui sont très estimés. Les veines bleuâtres que l'on remarque dans ce dernier sont dues à une petite quantité de protoxyde de fer et aussi de sulfure de fer, formé aux dépens du sulfure de sodium qui existe toujours dans les lessives de soude. Ces marbrures sont un signe certain que le savon ne renferme pas plus de 30 p. 100 d'eau : en effet avec une plus forte proportion d'eau la pâte devient trop fluide et laisse déposer les oxydes métalliques auxquels sont dus les marbrures.

Les savons marbrés ne doivent contenir que 30 p. 100 d'eau et les savons blancs 45 p. 100 au maximum ; cette limite dépassée, il y a certainement fraude.

Outre l'eau, on emploie encore pour falsifier le savon, la gélatine, ce savon est connu sous le nom de savon d'os ; on le fabrique en ajoutant au savon une solution, dans de la soude caustique, d'os désagrégés, de tendons, de sabots de chevaux, de sardines ou d'autres poissons à bon marché.

On falsifie aussi le savon avec de la dextrine, de la fécule, de la pierre ponce, de la silice, du plâtre, de l'argile, du sel, de la craie, du carbonate de soude, etc., etc. ; ou bien encore on se sert dans leur fabrication de graisses différentes, de qualité inférieure à celles avec lesquelles on les dit fabriqués.

Pour évaluer la qualité d'un savon, il faut opérer de la manière suivante.

1° *Dosage de l'eau.* — Pour déterminer la proportion d'eau, on coupe en tranches minces environ 100 grammes du savon à essayer. On doit avoir soin de ne pas prendre ces 100 grammes qu'à la surface seulement, car il est toujours plus sec, mais on doit le prendre dans toute la masse, à l'intérieur et à l'extérieur, de façon à ce qu'ils représentent autant que possible la moyenne. On mélange bien ces rognures, on en pèse soigneusement 5 grammes, puis on les place dans une étuve dont la température n'excède pas 100° jusqu'à ce qu'elles ne diminuent plus de poids. La différence du poids indique la quantité d'eau. La perte d'eau dans le savon marbré ne doit pas dépasser de 30 à 35 p. 100 et dans le savon blanc ou jaune 45 à 50 p. 100.

M. F. Jean a indiqué récemment une meilleure méthode. On prend 2 grammes de savon que l'on dissout dans la quantité d'alcool strictement nécessaire, puis on ajoute un poids connu de sable fin et bien sec, de manière à absorber tout le liquide. Ensuite on porte le tout à l'étuve et on chauffe à 110°, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus perte de poids. On pèse et on a la proportion d'eau, en tenant compte du sable ajouté, bien entendu.

Recherche des matières étrangères. — Si le savon contient de l'argile, de la craie, de la silice, de la dextrine, de la pierre ponce, de l'ocre, du plâtre, du sel, de la gélatine, etc., on dissout 5 grammes du savon suspect dans l'alcool à l'aide d'une douce chaleur.

L'alcool dissoudra le savon et laissera toutes ces impuretés à l'état insoluble. Le bon savon marbré ne doit pas laisser plus de 1 p. 100 de matières insolubles et le savon blanc ou jaune doit en laisser encore moins.

Tout savon auquel on a ajouté des matières terreuses ou ou siliceuses est opaque au lieu d'être transparent sur les bords, comme il arrive avec le bon savon. Plus le savon est sec, plus il présente cette transparence.

Le savon d'os ou savon à la gélatine se reconnaît à sa couleur foncée, à son manque de transparence sur les bords et à son odeur désagréable de colle forte; le savon fait avec la graisse des intestins d'animaux a une odeur répugnante d'excréments, cela devient encore plus manifeste par l'action de la chaleur.

Quand on a ajouté au savon de la silice non combinée, on en reconnaît facilement la présence en dissolvant le savon suspect dans de l'alcool; la silice ne sera pas dissoute. Mais si la silice est à l'état de silicate de soude ou de potasse, il est nécessaire de procéder de la manière suivante. On dissout d'abord un poids donné du savon suspect dans une quantité convenable d'eau distillée bouillante, et on le décompose en y ajoutant peu à peu de l'acide chlorhydrique modérément dilué. Les acides gras qui se séparent sont enlevés, et la liqueur acide évaporée à siccité. La masse sèche traitée par l'eau bouillante laissera un résidu insoluble de silice, caractérisé par son état graveleux, qu'on peut reconnaître en frottant le résidu dans une capsule avec une baguette de verre. On recueille ce résidu de silice sur un filtre, on le lave, on le sèche, on le calcine et on le pèse.

Dosage des alcalis. — La proportion d'alcali (potasse ou soude) contenu dans le savon peut être facilement déterminée par un essai alcalimétrique, de la manière suivante : On prend 5 grammes de savon à essayer et on les dissout

dans environ 100 grammes d'eau bouillante, s'il reste des matières insolubles, on décante soigneusement la solution surnageante et on l'essaye avec de l'acide sulfurique de force convenable, exactement comme il est décrit à l'article *Alcalimétrie*.

On peut aussi déterminer la proportion d'alcali contenu dans le savon en incinérant un poids donné de savon dans une cuiller, une capsule ou un creuset de fer ou de platine: on traite alors le résidu par l'eau, on filtre et on soumet la liqueur filtrée à un essai alcalimétrique.

Cependant on ne peut pas compter sur cette méthode quand le savon contient des sulfates alcalins, car la calcination convertirait ces sels, sinon en totalité, du moins en partie, en carbonates alcalins qui, en saturant une portion de l'acide sulfurique normal, donneraient un résultat inexact.

Dosage de la glycérine. — On dissout 5 grammes de savon dans l'eau distillée et on sature ensuite par une quantité d'acide sulfurique au dixième suffisant pour séparer les acides gras. On filtre à chaud et on sature la liqueur filtrée au moyen du carbonate de soude. Ensuite on évapore à siccité. On reprend le résidu par l'alcool fort qui dissout la glycérine seule et laisse le sulfate de soude insoluble. En évaporant cet alcool on obtient la glycérine que l'on peut avoir tout à fait pure au moyen d'un second traitement par l'alcool concentré.

Dosage des acides gras. — D'après M. *Dumas* on détermine la proportion d'huile ou de graisse dans le savon en ajoutant 5 grammes de cire blanche pure, exempte d'eau, à la solution de savon dans laquelle la proportion d'alcali a été déterminée et en chauffant le tout jusqu'à ce que la cire soit devenue parfaitement liquide et se soit combinée avec, ou se soit emparée de l'huile ou de la graisse qui a été séparée par l'acide sulfurique titrant. On laisse alors refroidir le tout, puis on enlève et on pèse le gâteau de cire obtenu; l'augmentation au-dessus de 5 grammes (le poids primitif de la cire) indique la quantité de matière grasse ou d'huile contenue dans le savon. Le bon savon marbré contient ordinairement de 6 à 8 p. 100 de soude, de 60 à 70 p. 100 d'acides gras et de résine, et de 50 à 54 p. 100 d'eau.

La nature de la matière grasse qui a servi à fabriquer un échantillon donné de savon est plus difficile à découvrir: mais en saturant par l'acide tartrique la solution aqueuse de la masse à essayer, en recueillant les acides gras qui viennent flotter à la surface et en observant leur point de fusion, on pourra en tous cas s'assurer si le savon à essayer

est identique avec l'échantillon d'après lequel il peut avoir été acheté, et on pourra reconnaître s'il a été fait avec de l'huile ou du suif, etc.

Quand on chauffe dans une petite capsule les acides gras qui ont été isolés lors de la décomposition du savon par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, l'odeur qui se dégage est souvent caractéristique, ou tout au moins est un guide pour reconnaître la nature des matières grasses ou des huiles qui ont servi à la fabrication du savon. Cette odeur est souvent suffisamment perceptible au moment de la décomposition de la solution aqueuse de savon, lorsqu'on y verse l'acide.

Le savon, convenablement fait, doit se dissoudre complètement dans l'eau distillée; si une pellicule de matière grasse ou huileuse vient flotter à la surface, c'est une preuve que toute la matière grasse n'a pas été saponifiée.

Un autre essai consiste à traiter par l'alcool les acides gras ou huileux, séparés en traitant le savon par l'acide chlorhydrique; ils doivent se dissoudre complètement dans l'alcool.

Les savons *mous* sont des combinaisons de graisse ou d'huiles avec la potasse, ou plutôt ce sont des solutions d'un savon de potasse dans une lessive de potasse. Ils contiennent toujours par conséquent un grand excès d'alcali et une proportion d'eau plus ou moins forte; ils contiennent aussi une certaine quantité de chlorures, de sulfates, et toute la glycérine que la saponification a mis en liberté. En Angleterre on emploie le savon mou pour nettoyer les étoffes de laine; en Belgique, en Hollande et en Allemagne on l'emploie aussi pour laver le linge, qui acquiert ainsi une odeur très désagréable d'huile de poisson, car c'est cette dernière substance qu'on emploie généralement dans la fabrication de ce savon.

Le savon mou le plus estimé est celui qui est fabriqué avec l'huile de chènevis, qui communique au savon une couleur verdâtre. Mais on donne cette coloration si estimée à des savons mous faits avec d'autres huiles et qui sont colorés en jaune; dans ce but, on leur ajoute un peu d'indigo finement pulvérisé et qu'on a préalablement fait bouillir pendant quelque temps dans l'eau.

On se sert aussi quelquefois de sulfate de cuivre. On analyse le savon mou exactement comme le savon dur; le bon savon mou ne doit pas contenir plus de 45 à 55 p. 100 d'eau.

On obtient aussi dans l'industrie des savons durs et incoores par l'addition d'une quantité d'alcool assez considérable.

On emploie en France pour l'usage médical deux savons spéciaux dont la préparation est insérée au *Codex medicamentarius*. Ce sont le *savon amygdalin* et le *savon animal*.

Le *savon amygdalin* se prépare en traitant l'huile d'amandes douces filtrée par la lessive de soude à 1,53 (56° Baumé) dans la proportion de 21 parties d'huile, pour 10 parties de lessive.

Ce savon est un mélange d'oléo-margarate de soude et de glycérine. Il est dur, blanc et entièrement soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Ce savon ne doit être employé qu'un certain temps après sa préparation, lorsque son exposition à l'air lui a fait perdre l'excès d'alcali qu'il retient.

On doit s'assurer qu'il ne contient plus de soude libre par les moyens suivants : 1° On le triture avec du calomel, il ne doit pas réduire ce dernier en produisant une teinte grise ; 2° on le touche avec une solution de sublimé ; il se produit une tâche jaune d'oxyde mercurique en présence de la soude caustique.

Le savon amygdalin peut contenir en outre du cuivre ou du plomb provenant des vases qui ont servi à sa préparation. Dans le premier cas, il prend une belle coloration bleue par l'ammoniaque ; dans le second, sa solution noircirait par l'addition de sulfhydrate d'ammoniaque,

Le *savon animal* se prépare en faisant agir la lessive de soude caustique sur la moelle de bœuf purifiée. On sépare la glycérine en ajoutant à la préparation une solution de chlorure de sodium. Le savon vient se rassembler à la surface ; on l'égoute, on le fond à une douce chaleur et on le coule dans des moules.

Le savon animal est un mélange de stéarate et de margarate de soude qui ne contient pas de glycérine. Il est blanc, plus dur que le savon amygdalin et soluble également dans l'eau et l'alcool.

SMALT

BLEU D'AZUR, BLEU DE SAXE, BLEU DE ROI

Syn. anglais, Smalt.

Le smalt est une masse vitreuse bleue qu'on prépare en fondant du safre (masse vitreuse colorée par le protoxyde de cobalt et formée de silice en majeure partie) avec du verre incolore, ou en calcinant un mélange à parties égales de minerai de cobalt grillé, de potasse perlasse et de caliloux pulvérisés. Il en résulte un verre bleu qui, chauffé

au rouge vif, est jeté dans l'eau froide puis réduit en poudre impalpable. Il prend alors le nom d'*azur*.

Le smalt est très employé dans la fabrication du papier, des poteries, etc.

Le smalt est quelquefois falsifié avec de la *craie* : on reconnaît immédiatement cette fraude en versant dessus un peu d'acide chlorhydrique, qui dans ce cas produirait une effervescence.

On analyse le smalt exactement de la même manière que le verre (voyez *Verre*).

Voici la composition d'un smalt de bonne qualité, d'après *Pelouze et Frémy* :

Protoxyde de cobalt.	14,7
Oxyde de fer.	4,2
— de plomb.	4,7
Alumine.	5,0
Potasse.	14,1
Silice.	54,8

SOUFRE

Syn. anglais, Sulphur.
— allemand, Schwefel.

Le soufre est un corps simple qu'on rencontre dans le commerce en *masses amorphes*, on l'appelle alors *soufre natif* ou *amorphe* ; lorsqu'il est en cylindres d'environ 2 centimètres et demi de diamètre et de 12 à 15 centimètres de long, on l'appelle alors *soufre en canon* ; lorsqu'il est en poudre c'est la *fleur de soufre* ou *soufre sublimé*.

Le soufre brut, en morceaux carrés ou oblongs, ou bien en masses amorphes, contient toujours une proportion variable d'impuretés, qui sont cependant généralement en trop faible proportion pour être nuisibles à son emploi industriel.

Les principales impuretés sont : le *sable* ou les *matières terreuses*, l'*oxyde de fer*, le *sulfure de fer*, le *charbon*, le *sulfate* et le *carbonate de zinc*, le *sulfate de chaux*, le *sulfure d'arsenic*, l'*alumine*, la *magnésie*, etc.

Le soufre pur étant entièrement volatilisable par la chaleur, on peut immédiatement en déterminer le degré approximatif de pureté, en chauffant dans un creuset de platine un poids donné de l'échantillon.

Le soufre se volatilise, tandis que le sable, les matières terreuses, et les autres impuretés fixes, restent et peuvent être pesés.

Cependant, ce procédé laisse à désirer, et ne permet d'estimer qu'approximativement la pureté du soufre. En effet, par ce traitement, les sulfures qui se trouvent mélangés à l'échantillon sont grillés et abandonnent leur soufre sinon en totalité, du moins en partie. Si on a besoin d'une estimation plus exacte, il est préférable de faire bouillir le soufre, préalablement pulvérisé, avec quinze fois son poids d'essence de térébenthine qui dissoudra tout le soufre.

Le soufre brut contient généralement de 7 à 10 p. 100 de matières terreuses et quelquefois beaucoup plus, mais le soufre de bonne qualité, venant de Sicile, ne doit pas contenir plus de 5 p. 100 d'impuretés, et quelquefois elles ne dépassent pas 1 demi p. 100.

Le *soufre lavé* est la fleur de soufre qui a été traitée par l'eau chaude pour lui enlever une petite quantité d'acide sulfureux qui se forme pendant la sublimation. On distingue la fleur de soufre lavée de celle qui ne l'a pas été en versant de l'eau bouillante sur cette dernière : la liqueur filtrée rougit le papier de tournesol et produit un précipité blanc avec une solution de chlorure de baryum.

SOUS-ACÉTATE DE CUIVRE

Syn. anglais, Subacétate of copper, Verdigris.
— allemand, Grünspan.

L'acétate de cuivre du commerce est un sel basique de cuivre qu'on rencontre en masses de 12 kilogrammes environ enveloppés dans du cuir blanc. Cette substance, très employée en médecine et par les teinturiers et les peintres, est souvent falsifiée avec de la *craie* et du *sulfate de cuivre*.

On reconnaît la présence de la craie en versant de l'acide chlorhydrique sur un poids donné de vert-de-gris, préalablement pulvérisé. S'il y a de la craie, il se produit une effervescence ; mais, s'il est pur, le vert-de-gris se dissout dans l'acide sans effervescence. Cependant il reste à l'état insoluble des impuretés qu'on recueille sur un filtre, qu'on lave, qu'on sèche et que l'on pèse. Dans les sous-acétate de cuivre de bonne qualité la proportion de ces impuretés ne doit pas excéder 5 à 6 p. 100.

A cette liqueur séparée par filtration des impuretés insolubles on ajoute une solution de chlorure de baryum ; s'il se produit un précipité blanc (sulfate de baryte), cela indique la présence de l'acide sulfurique. On agite la liqueur contenant le précipité ; on recueille ce dernier par filtration, on le lave, on le sèche, on le calcine et on le pèse.

117 de sulfate de baryte = 40 d'acide sulfurique anhydre

et par conséquent 80 de sulfate de cuivre anhydre ou 125 de ce sel cristallisé.

Pour déterminer la proportion de carbonate de chaux, on traite un poids donné de vert-de-gris, dissous dans l'acide chlorhydrique, par un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que tout le cuivre soit précipité à l'état de sulfure de cuivre. Voici le *modus faciendi* :

A (*fig. 58*) est un flacon contenant quelques fragments de protosulfure de fer, muni d'un bouchon fermant hermétiquement. Ce dernier est percé de deux ouvertures ; dans l'une de ces ouvertures on introduit un entonnoir et dans l'autre est adapté un tube de verre C, court et droit, qui est relié au moyen d'un tube de caoutchouc vulcanisé D, à un autre tube de verre E, qui passe à travers une ouverture pratiquée dans le

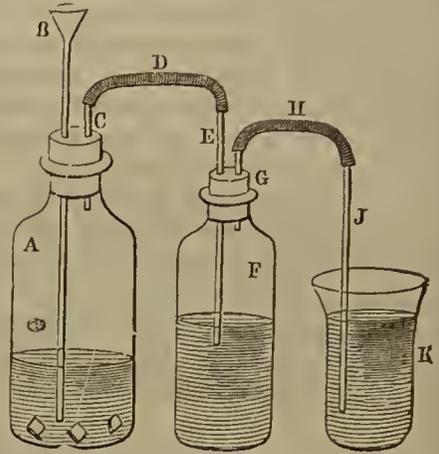


Fig. 38.

bouchon du flacon F contenant de l'eau dans laquelle le tube E plonge d'environ 2 centimètres. Par une autre ouverture pratiquée dans le bouchon du flacon F passe un petit tube de verre droit G, qui se trouve relié au moyen d'un tube de caoutchouc avec un tube à dégagement droit F immergé dans le flacon K contenant la solution d'acétate de cuivre à essayer.

L'acide sulfurique dilué étant versé par l'entonnoir B dans le flacon A contenant le protosulfure de fer, il se dégage aussitôt un courant abondant d'hydrogène sulfuré. Toutes les garnitures doivent être hermétiquement closes ; l'eau qui se trouve dans le flacon F sert à laver le gaz. On doit faire passer le courant d'hydrogène sulfuré à travers la solution d'acétate de cuivre jusqu'à ce que cette dernière sente fortement le gaz après une agitation prolongée. On recueille par filtration le précipité noir ainsi produit et on le lave ; on neutralise ensuite la liqueur ainsi filtrée par l'ammoniaque et on la traite par l'oxalate d'ammoniaque qui précipite la chaux à l'état d'oxalate de chaux insoluble. On recueille ce dernier sur un filtre, on le lave, on le sèche et on le chauffe dans un creuset de platine. La chaleur le convertit en carbonate de chaux ; on le pèse à cet état, ou, ce qui est préférable, on le convertit en sulfate de chaux au

moyen de l'acide sulfurique dilué, puis on le soumet à l'action de la chaleur.

68 de sulfate de chaux correspondent à 50 de carbonate.

Le sous-acétate de cuivre pur est complètement soluble non seulement dans l'acide chlorhydrique, mais encore dans l'ammoniaque, on peut le dissoudre aussi à l'aide de la chaleur dans l'acide sulfurique dilué.

On juge généralement de sa valeur par sa couleur et par son état de siccité ; en le frottant dans la paume de la main légèrement mouillée, il doit former une pâte douce au toucher et non graveleuse.

Le meilleur vert-de-gris est fabriqué à Montpellier, on le prépare en Angleterre avec les résidus de la fabrication du cidre ; mais ce dernier est très inférieur à celui que l'on fabrique en France.

SPEISS

Le speiss est un arsenio-sulfure de nickel qu'on trouve au fond des creusets qui ont servi à la préparation du smalt. Sa composition est généralement la suivante :

Nickel	49
Arsenic	51
Soufre.	8
Cobalt, cuivre et antimoine	0,05

En Angleterre, on retire quelquefois le nickel du speiss, mais en Allemagne, on traite toujours le speiss pour obtenir le nickel employé dans la fabrication du *German Silver* ou *Pack-Fong*, alliage de nickel, de cuivre et de zinc contenant quelquefois un peu de plomb et de fer ; cet alliage imite l'argent.

L'analyse quantitative des éléments du speiss peut être effectuée de la manière suivante :

Le masse est d'abord réduite en poudre et grillée aussi complètement que possible avec du charbon, dans le but de volatiliser l'arsenic. Le speiss étant très fusible, la masse doit être soigneusement agitée pendant le grillage, et si elle fond, ce qui arrive fréquemment, la masse est de nouveau pulvérisée et grillée avec du charbon. Après avoir éliminé l'arsenic aussi complètement que possible, on lave la masse, on la dissout dans l'eau régale, et on la fait évaporer à siccité. On verse de l'eau sur la masse desséchée, et on filtre. On fait alors passer à travers la solution un courant d'hydrogène sulfuré, et on continue l'analyse exactement comme elle est décrite pour le Kupfer-Nickel (voir l'article *Kupfer-Nickel*).

SUCCIN

Syn. anglais, Succin, Yellow amber.
— allemands, Agtstein, Berstein.

On admet généralement aujourd'hui que l'ambre est une substance fossile, d'origine végétale, primitivement à l'état de baume ou de résine, dissoute dans une huile naturelle volatile et semblable aux résines qui exsudent de plusieurs de nos arbres.

L'ambre, tel qu'on le trouve dans la nature, est en morceaux translucides, quelquefois incolores, mais plus généralement d'une couleur jaune clair et parfois d'une couleur brun foncé ou d'un blanc laiteux et opaque. Il est plus dur que toutes les autres résines, et susceptible de recevoir un beau poli, ce qui le rend propre à la fabrication des objets d'art. Quand l'ambre est en petits fragments, ce qui est le cas le plus général, surtout pour celui qui est employé à la fabrication du vernis et à la préparation de l'acide succinique, il est souvent adultéré ou mélangé de petits morceaux de résine copal ou de résine animé. Cette fraude peut être reconnue par un examen attentif de la substance, parce que les morceaux de résine copal et de résine animé ont une apparence et une cassure différentes. Les morceaux suspects doivent être mis de côté, et si on les met sur du fer chauffé au rouge, on observera qu'ils n'émettent pas l'odeur particulière de l'ambre; d'un autre côté, la résine entrera en fusion et tombera en goutte, ce qui n'a pas lieu avec l'ambre.

SUCCINATE D'AMMONIAQUE

Syn. anglais, Succinate of ammonium.
— allemand, Ammonium, Bernsteinsaure.

Le succinate d'ammoniaque est un sel qu'on trouve sous forme de cristaux blancs inaltérables à l'air.

Le prix de cette substance étant élevé, elle est souvent falsifiée par l'acide tartrique; quelquefois même d'après *Berzélius*, on lui substitue complètement un mélange d'acide tartrique et d'essence d'ambre. On reconnaît facilement cette fraude en dissolvant une certaine quantité de sel dans l'eau, puis en ajoutant à cette solution une goutte d'un persé de fer, puis de l'ammoniaque caustique. Si la liqueur renferme de l'acide tartrique, l'ammoniaque ne produira pas un précipité brun rougeâtre de peroxyde de fer.

On peut aussi reconnaître cette falsification en chauffant

doucement une certaine quantité de sel; le succinate d'ammoniaque se volatilise, et ne laisse qu'un résidu insignifiant de charbon, tandis que l'acide tartrique se boursoufle et laisse un charbon volumineux et poreux; il dégage en même temps aussi l'odeur caractéristique de pain brûlé.

SULFATE DE CUIVRE

Syn. anglais, Sulphate of copper, Blue vitriol.
— allemands, Kupfervitriol, Schwefelsaures.

Dans le commerce, on rencontre le sulfate de cuivre sous forme de cristaux prismatiques à quatre ou six pans, d'une belle couleur bleue, légèrement efflorescente, inodore et douée d'une saveur styptique, métallique et désagréable.

La densité est 2,19. Les cristaux sont solubles dans 4 parties d'eau froide et 2 parties d'eau bouillante; leur solution rougit le papier de tournesol. Exposés à l'air sec, ils s'effleurissent, perdent 2 équivalents d'eau, et deviennent opaques. A 100°, ils ne retiennent que 1 équivalent d'eau, et à 240°, ils sont convertis en une poudre presque blanche qui est du sulfate de cuivre anhydre qui redevient bleu en absorbant de l'eau. Chauffé au rouge, le sulfate de cuivre se décompose en oxyde de cuivre oxygène, acide sulfureux et acide sulfurique.

Le sulfate de cuivre du commerce est souvent mélangé de *sulfate de fer*, de *zinc* et de *magnésie*.

Pour mettre en évidence la présence du fer, on dissout dans l'eau les cristaux à examiner, on les fait bouillir avec de l'acide nitrique, puis on ajoute à la solution un excès d'ammoniaque qui précipite tout d'abord le fer et le cuivre; mais ce dernier est bientôt redissous par l'ammoniaque en excès, tandis que le peroxyde de fer reste à l'état insoluble sous forme de flocons bruns rougeâtres qui peuvent être recueillis sur un filtre.

Cependant, si le sulfate de cuivre à essayer contient en même temps les sulfates de fer, de zinc et de magnésie, on peut en déceler la présence, et déterminer la quantité de ces impuretés par le procédé suivant qui est un des meilleurs :

On dissout dans l'eau une quantité du sel à essayer, et on acidule assez fortement la liqueur avec de l'acide chlorhydrique, puis on fait passer lentement un courant d'hydrogène sulfuré à travers la solution acidulée. Jusqu'à saturation, il se produit un précipité noir qui est du sulfure de cuivre. On le recueille rapidement sur un filtre, et on le lave sans interruption avec de l'eau contenant de l'hydrogène sulfuré en dissolution. On dessèche alors le sulfure de

cuivre obtenu afin de pouvoir le détacher facilement du filtre, et on le place dans une capsule de verre. Comme le filtre retient encore de petites particules de sulfate de cuivre, on le calcine dans un creuset de platine, et on ajoute les cendres au sulfure de cuivre, puis on traite le tout par l'acide nitrique ou l'eau régale, jusqu'à ce que le soufre qui se sépare ait pris une belle couleur jaune citron. On filtre alors la solution, et le protoxyde de cuivre est précipité au moyen d'une solution de potasse caustique; on fait bouillir le tout pour agglomérer l'oxyde de cuivre. On le recueille sur un filtre, on le lave à l'eau chaude, on le sèche, on le calcine dans un creuset de platine couvert, et, après refroidissement, on le pèse. 4 grammes d'oxyde de cuivre représentent 8 grammes de sulfate de cuivre anhydre, ou 12,5 de cristaux ordinaires.

On chauffe alors la liqueur filtrée jusqu'à ce que toute odeur d'hydrogène sulfuré ait disparu; puis on y verse de l'acide nitrique, et on fait bouillir le tout afin de peroxyder le fer. On neutralise la liqueur acide par l'ammoniaque, et on précipite par le succinate d'ammoniaque. La liqueur séparée par filtration du persuccinate de fer produit est traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque, qui produit un précipité blanc de sulfure de zinc, si le métal est présent; on peut alors convertir ce sulfure de zinc en oxyde, comme il est dit à l'article *Zinc*.

La liqueur filtrée est finalement sursaturée par l'acide chlorhydrique, afin de décomposer le sulfhydrate d'ammoniaque, et la magnésie, qui est en solution dans cette liqueur, est précipitée à l'état de phosphate bibasique d'ammoniaque et de magnésie, au moyen d'une solution de phosphate de soude additionnée d'ammoniaque. On mélange ce précipité avec un peu d'ammoniaque, et on le laisse au repos pendant environ douze heures, car il se dépose très lentement, puis on le recueille sur un filtre, comme il a été dit ci-dessus, on le lave, on le sèche complètement, et on le soumet graduellement à une chaleur intense dans un creuset de platine couvert; on le pèse après refroidissement. 1 gramme de pyrophosphate de magnésie contient 0,56657 de magnésie.

SULFATE DE MAGNÉSIE

Syn. anglais, Epsom salt, Sulfate of magnesium.
— allemands, Ichwefelsaures, Magnesia, Bittersalz.

Le sulfate de magnésie est une combinaison de l'acide sulfurique avec la magnésie. On le rencontre dans le com-

merce en cristaux prismatiques rectangulaires, à quatre pans, ou en masses composées d'un grand nombre de petites aiguilles blanches, inodores et d'une saveur amère désagréable, densité 1,66.

Le sulfate de magnésie est soluble dans son poids d'eau froide et insoluble dans l'alcool. Il s'effleurit à l'air et, quand on le chauffe, il fond dans son eau de cristallisation. La quantité d'eau de cristallisation du sulfate de magnésie varie selon la température à laquelle on le fait cristalliser; on peut obtenir des hydrates de ce sel contenant 1, 2, 5, 6, 7 et 12 équivalents d'eau de cristallisation. Quand le sulfate de magnésie cristallise à 15,5 il en contient ordinairement 7 équivalents.

Le sulfate de magnésie est souvent mélangé de sulfate de soude; quelquefois même ce dernier sel lui est complètement substitué. On peut les distinguer facilement l'un de l'autre, car le sulfate de soude cristallise en prismes à six pans, plus transparents que ceux du sulfate de magnésie et plus efflorescents; sa saveur est fraîche, saline et un peu amère, mais moins désagréable que celle du sulfate de magnésie. Sa densité est 1,549. Enfin une solution chaude de carbonate de potasse ou de soude, versée dans une solution de sulfate de soude, ne produit pas de précipité, tandis qu'avec le sulfate de magnésie on obtient immédiatement un précipité blanc volumineux.

Il est donc très facile de distinguer ces deux sels l'un de l'autre quand ils sont isolés; mais, quand ils sont mélangés, on parvient à les distinguer en desséchant une petite portion de l'échantillon et en la chauffant à la flamme du chalumeau. S'il contient du sulfate de soude, la flamme se colore immédiatement en jaune.

Si maintenant on veut doser la proportion de sulfate de soude dans le sulfate de magnésie, on procède de la manière suivante: on prend une certaine portion du sel à essayer et on le dessèche à 100°, jusqu'à ce qu'il soit réduit en poudre blanche (sulfate effleuré); on l'expose ensuite à une chaleur rouge sombre, afin de chasser complètement l'eau de cristallisation. On prend 5 grammes de sulfate ainsi traité et on les dissout dans de l'eau distillée, en y ajoutant ensuite un excès de carbonate de potasse ou de soude et on fait bouillir; lorsque la liqueur est refroidie, on recueille sur un filtre le carbonate de magnésie précipité; on le lave avec soin à l'eau bouillante, mais pas trop longtemps, car il n'est pas complètement insoluble dans l'eau chaude; on le sèche et on le chauffe fortement pendant quelque temps, afin de chasser l'acide carbonique; le résidu est de la magnésie pure. 5 grammes de sulfate de magnésie, préalablement

exposés à une chaleur rouge sombre, comme il a été dit, doivent donner 1 gramme de magnésie pure ou chaque gramme de sulfate de magnésie 0,54015 de magnésie pure. Si par conséquent on soustrait du poids total du sel essayé la quantité de sulfate de magnésie indiquée par le précipité dont nous venons de parler, la différence donnera le poids du sulfate de soude qui lui a été mélangé.

Si cependant on désire déterminer la quantité de sulfate de soude par un essai direct, on dissout dans de l'eau distillée un poids donné du sel suspect et on verse dans cette solution du chlorure de baryum en quantité strictement nécessaire pour précipiter tout l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte, mais en ayant soin d'éviter un excès de chlorure de baryum ; pour cela on ajoute la solution de ce sel avec beaucoup de précaution et aussi longtemps qu'il se produit un trouble ou un précipité, mais pas davantage. On chauffe alors la liqueur et on la laisse au repos jusqu'à ce que tout le précipité se soit rassemblé ; on le recueille sur un filtre, on le lave et on fait évaporer avec soin et à siccité la liqueur filtrée. On laisse refroidir le résidu sec, composé de chlorure de sodium et de chlorure de magnésium, et on le traite à froid par l'alcool rectifié qui dissout le chlorure de magnésium, mais laisse le chlorure de sodium à l'état presque insoluble. Du poids du chlorure de sodium on déduit celui du sulfate de soude. Chaque gramme de chlorure de sodium représente 0,55010 de soude et par conséquent 1,192725 de sulfate de soude anhydre. L'alcool employé doit être très rectifié, car, quoique le chlorure de sodium soit presque insoluble dans l'alcool anhydre, il se dissout en grande proportion dans l'esprit-de-vin ordinaire.

SULFURE D'ANTIMOINE

Syn. anglais, Crude antimony, Sulphide of antimony.

— allemand, Schwefelspiessglanz.

Le sulfure d'antimoine du commerce est en masses composées d'aiguilles cristallines brillantes, d'une couleur gris d'acier foncé, qui tache le papier et donne une poudre noire par trituration. On le vend surtout sous cette forme. Le poids spécifique du sulfure d'antimoine est de 4,5 à 4,62.

Chauffé à l'air, il fond avec la plus grande facilité et dégage de l'acide sulfureux ; mais, si on le chauffe à l'abri du contact de l'air, il ne subit aucune décomposition. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Le sulfure d'antimoine est souvent souillé de sulfures de fer, de plomb, de cuivre et d'arsenic.

On reconnaît la présence de ces impuretés de la manière suivante. Si l'échantillon n'est pas encore pulvérisé, on le réduit en poudre et on le fait bouillir dans l'eau régale, jusqu'à ce que le soufre se sépare en masses parfaitement jaunes. La solution est filtrée dans un flacon et, quand elle est refroidie, on y ajoute un excès d'ammoniaque qui produit un abondant précipité. On y ajoute ensuite un excès de sulfhydrate d'ammoniaque dans lequel on a dissous de la fleur de soufre lavée; on bouche le flacon et on laisse le tout au repos dans un endroit chaud pendant douze heures.

S'il reste un résidu noir, insoluble dans l'excès de sulfhydrate d'ammoniaque, on peut conclure que le sulfure d'antimoine sur lequel on a opéré contenait du fer, du plomb ou d'autres métaux. S'il y avait du cuivre, la liqueur surnageante, après avoir été sursaturée par l'ammoniaque avant l'addition du sulfhydrate d'ammoniaque, prendra une couleur bleue. Si le sulfure d'antimoine renfermait du plomb, la solution de sulfure d'antimoine aurait donné un précipité blanc de sulfate de plomb qu'on aurait recueilli avec le soufre sur le filtre. La présence du plomb peut aussi être facilement reconnue en lavant la portion insoluble sur le filtre et en la traitant par le sulfhydrate d'ammoniaque qui lui donnera une coloration noire.

Le sulfure d'antimoine qui est dissous par le sulfhydrate d'ammoniaque peut être souillé par du sulfure d'arsenic, qui est aussi soluble dans ce réactif; en conséquence on étend d'eau la solution et on fait bouillir avec un excès d'acide acétique qui précipitera de nouveau les deux sulfures mélangés de soufre. On recueille sur un filtre le précipité produit par l'acide acétique et on le mélange avec trois fois son volume d'un mélange à parties égales de nitrate de potasse et de carbonate de soude, et on sèche à une douce chaleur. On fond alors une autre portion du même mélange de nitrate de potasse et de carbonate de soude dans un creuset de porcelaine et pendant qu'il est en fusion (sur une lampe à alcool ou sur une lampe à gaz quelconque) on le mélange avec du nitrate de potasse ou du carbonate de soude; on le sèche et on le projette alors avec précaution dans le creuset de porcelaine par petites portions à la fois. La masse fondue dans le creuset est alors traitée par l'eau bouillante, filtrée et légèrement sursaturée par l'acide nitrique puis on fait bouillir. On essaye alors la liqueur avec une solution de nitrate d'argent et on ajoute une petite quantité d'ammoniaque diluée. S'il se produit un précipité

brun clair, c'est un arséniate basique d'argent très soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque.

Le minerai de sulfure d'antimoine qui fournit le sulfure d'antimoine brut est généralement retenu dans une gangue de quartz, de sulfate de baryte et de pyrite de fer.

On importe d'Allemagne et de Hollande un sulfure d'antimoine connu sous le nom de verre d'antimoine qui contient de la silice et souvent est falsifié avec de l'oxide de plomb. Cette fraude est décelée en réduisant le verre en poudre fine, en versant dessus de l'acide nitrique et en chauffant le tout. On filtre alors la solution, et la liqueur filtrée est essayée avec une solution de sulfate de soude qui donnera un précipité de sulfate de plomb, si ce métal est présent. Le sulfate de plomb précipité est recueilli sur un filtre, lavé avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique; on sèche et on porte au rouge. Cette opération peut être faite dans un creuset de platine, s'il n'y a pas de matières organiques et pourvu que le filtre contenant le sulfate de plomb ait été incinéré séparément et les cendres ajoutées au sulfate de plomb produit. Mais si des portions du filtre sont mélangées avec le précipité ou si ce dernier contient des matières organiques, on doit employer un creuset de porcelaine : car autrement une portion de sulfate de plomb serait réduit à l'état métallique et le creuset de platine serait inévitablement attaqué.

SUCRE

Syn. anglais, Sugar.
— allemand, Zucker.

Le sucre ordinaire ou saccharose est extrait de plusieurs végétaux où il existe tout formé. Les sources les plus abondantes sont la canne à sucre et la betterave; mais on en retire aussi du palmier et de l'érable à sucre.

Voici en quelques mots les procédés d'extraction employés.

Sucre de canne. — Les cannes sont exprimées entre des cylindres, le jus obtenu ou *vesou* est chauffé avec une petite quantité de chaux (*défécation*) pour empêcher son altération. On décolore par le noir animal, puis on concentre à une température modérée. Lorsque cette concentration est suffisante on met le sirop à cristalliser. Les cristaux obtenus constituent le *sucre brut* ou *cassonnade*, le liquide restant est décoloré, concentré et soumis à de nouvelles cristallisations.

Sucre de betteraves. — La betterave employée est surtout

la betterave blanche ou betterave de Silésie, elle contient 10 p. 100 de son poids du sucre. Les betteraves sont lavées, pulpées, exprimées. Le jus est déféqué, on décante le liquide clair et l'on soumet la partie trouble à un filtre-pressé, on décompose par un courant d'acide carbonique le sucrate de chaux qui s'était formé et on traite la liqueur sucrée par le noir animal. Le sirop est ensuite concentré à 25° dans un appareil dit à *triple effet* chauffé par la vapeur d'eau et dans lequel la pression est maintenue très faible. Le jus est ensuite décoloré, filtré, puis dirigé dans une chaudière où il subit la *cuite en grains*. Il est ensuite abandonné à la cristallisation. Les cristaux après décantation sont débarrassés du liquide qui leur adhère au moyen du turbinage. Le liquide restant est égoutté décoloré et soumis à de nouvelles cristallisations dont les produits devront être soumis au raffinage.

La partie qui ne cristallise pas constitue la mélasse.

Le *raffinage* a pour but de priver des matières étrangères le sucre obtenu dans les opérations précédentes. Ce sucre est dissous dans l'eau, traité par le noir animal et le sang de bœuf; le liquide est ensuite filtré, concentré, enfin versé dans des formes coniques où il cristallise. Les pains sont débarrassés des liquides colorés qui les souillent au moyen du *terrage* ou du *clairage*. Les mélasses peuvent être traitées par la *baryte* ou par *endosmose* pour les séparer du sucre cristallisable qu'elles contiennent.

Le sucre cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, constituant le sucre candi, solubles dans un tiers de leur poids d'eau froide, et en toute proportion dans l'eau bouillante, insolubles dans l'éther et dans l'alcool absolu froid, solubles dans 80 parties d'alcool bouillant, plus solubles dans l'alcool ordinaire. Ces cristaux sont phosphorescents.

Leur densité est 1,606, leur chaleur spécifique 0,501. Le sucre est dextrogyre :

$$[\alpha] = + 73^{\circ},8.$$

Le pouvoir rotatoire ne varie pas sensiblement avec la température.

Les acides étendus transforment le saccharose en un mélange à équivalent égaux de glucose et de lévulose, mélange qui est dextrogyre.

$$[\alpha] = - 27^{\circ}.$$

Il suffit d'ajouter à une solution sucrée 1 à 2 p. 100 d'acide sulfurique et de faire bouillir quelques minutes pour obtenir ce résultat. D'ailleurs à l'ébullition sans acide il se forme une certaine quantité de sucre interverti.

Les sucres se divisent en deux catégories, *sucres bruts* et *sucres raffinés*.

Nous avons indiqué plus haut les différentes opérations qui amènent le sucre à ces deux états, ajoutons que le sucre raffiné peut être *turbiné en grains* ou bien *en pains coniques*.

Le sucre brut peut être à l'état de *cassonnade* ou de *sucre terré*. La cassonnade se présente en masses colorées en jaune pâle ou jaune brun par une certaine quantité de mélasse.

Le *sucre terré* est le sucre brut qui a été débarrassé d'une partie de ses impuretés au moyen du traitement par l'argile imprégnée d'eau.

Les principales sortes de sucre brut sont :

Les sortes des *Indes occidentales* (Cuba, Saint-Domingue, Jamaïque),

Les sortes *américaines* (Rio, Bahia, Pernambouc).

Les sortes des *Indes orientales*, et de l'Indo-Chine (Java, Siam, Canton).

On jugeait autrefois de la valeur des sucres en les comparant à un certain nombre de types désignés sous le nom de :

Basse quatrième, type inférieur ;

Quatrième ordinaire ;

Bonne quatrième ordinaire ;

Bonne quatrième ;

Belle quatrième ;

Fine quatrième.

Aujourd'hui on a plutôt recours à l'analyse saccharimétrique qui donne des renseignements plus certains sur la qualité du produit. Avant d'aborder l'étude de la saccharimétrie, nous signalerons quelques-unes des *altérations* que peuvent subir les sucres.

Ils peuvent contenir différents métaux provenant des appareils qui ont servi à la préparation ou des produits ajoutés frauduleusement. On recherchera ces métaux en incinérant une certaine quantité du sucre à examiner, reprenant le résidu par l'acide azotique pur, évaporant à siccité et traitant par l'eau. On a ainsi une liqueur dans laquelle on pourra rechercher les métaux.

Certains sucres sont azurés, cet azurage est obtenu soit avec l'indigo, le bleu de Prusse, le sulfate de cuivre ou l'outremer.

On retrouvera par des essais appropriés chacune de ces substances, l'outremer aurait l'inconvénient, d'après M. *Bal-laud*, de donner avec les acides qui peuvent entrer dans la constitution du sirop de l'hydrogène sulfuré qui communique au produit son odeur désagréable.

Enfin le sucre brut est souvent souillé par un acarus

(*A. sacchari*) qui produit chez les individus qui manient le sucre la gale du sucre. Cet animal se rencontre en nombre considérable, on en a compté jusqu'à 200,000 par kilogrammes.

Analyse des sucres. — L'analyse des sucres comprend plusieurs opérations que nous décrirons. Afin d'éviter les désaccords qui pourraient survenir au sujet des indications fournies par l'analyse, une commission composée de MM. *Riche*, *Bardy*, de *Luynes* et *A. Gérard* a proposé une méthode d'essai qui est adoptée généralement dans le commerce.

Le rapport contenant cette méthode, fait par M. *Aimé Girard*, est publié in extenso dans le *Moniteur scientifique* (avril 1877); nous en extrayons les passages suivants qui nous ont paru les plus importants.

I. — DÉTERMINATION DE LA RICHESSE DES SUCRES COMMERCIAUX. — SACCHARIMÉTRIE

Les sucres bruts que fournit au commerce le traitement de la canne à sucre et celui de la betterave ont entre eux, et quelle que soit leur origine, de grandes analogies de composition. Mais entre ces sucres aussi, sous le rapport de cette composition même, l'expérience permet de constater des différences sérieuses et dont il est important de tenir compte.

L'élément principal de ces sucres bruts, celui que la commission recherche généralement à l'exclusion de tout autre, est le sucre proprement dit ou saccharose. C'est un corps d'une blancheur parfaite, dont la cristallisation est régulière et qui, au point de vue qui nous occupe en ce moment, se caractérise surtout par quatre propriétés essentielles : la première, d'ordre physique, consistant en un pouvoir rotatoire dextrogyre égal à $67^{\circ},18'$; les trois autres, d'ordre chimique et consistant en ceci, que le saccharose ou sucre proprement dit ne réduit pas les solutions alcalines de cuivre, ne se transforme pas sensiblement sous l'influence des alcalis, enfin perd aisément, au contact des acides et de certains ferments, les trois propriétés précédentes.

Le saccharose se rencontre dans les sucres de betterave, comme aussi dans les sucres de canne, sous deux formes : d'abord à l'état cristallisé, constituant toujours la partie principale du produit brut; ensuite sous forme liquide, mélangé avec d'autres substance, dans ce sirop épais, visqueux dont les cristaux de sucre brut sont plus ou moins imprégnés, et qu'on désigne sous le nom de *mélasse*.

C'est chose très importante que de rechercher en quel état le sucre se présente dans ce sirop mélassique, que de préciser s'il y figure à l'état libre ou à l'état combiné; les faits connus permettent d'affirmer qu'il s'y trouve dans l'une et l'autre conditions.

L'existence du sucre cristallisable, doué de toutes ses propriétés normales, dans les mélasses, ne saurait être mise un instant en doute. M. *Dubrunfaut*, auquel la question des sucres doit tant de lumières, en a donné une démonstration éclatante, en créant l'industrie de l'osmose, industrie qui permet de séparer des mélasses épuisées, par l'élimination d'une partie des sels qu'elles contiennent, une proportion notable de sucre qui, sans ce traitement, y fût restée immobilisée.

C'est chose généralement admise aussi que, dans les mélasses et par conséquent dans les sucres bruts, le saccharose se rencontre, mais en faibles proportions, à l'état de combinaison soit avec les bases alcalines ou terreuses constituant alors des sucres gommeux nuisibles au travail du sucrier et du raffineur, soit avec certains sels, notamment les chlorures auxquels il s'unit pour former des composés qui, dans certains cas, paraissent définis.

A côté du saccharose se présente, dans les sucres bruts, une autre matière sucrée à laquelle on donne généralement le nom de *glucose*, sur la véritable nature de laquelle la science n'est pas encore complètement fixée, mais à laquelle l'expérience assigne des propriétés nettement définies, qui permettent de la différencier du saccharose sans aucune hésitation.

Le glucose, en effet, ou mieux le sucre réducteur que contiennent les sucres bruts et que l'on avait jusque dans ces derniers temps considéré comme du sucre inverti, se caractérise par les propriétés suivantes : il réduit rapidement, dès la température de 80° ou mieux à l'ébullition, les solutions alcalines d'oxyde de cuivre, et sépare de ces solutions une quantité de protoxyde de cuivre, rouge et insoluble, proportionnelle à la quantité de glucose qui intervient dans la réaction; il se détruit facilement sous l'influence des alcalis et se transforme, dans ce cas, d'abord en une série d'acides incolores dont on doit la découverte à M. *Péligot*, ensuite en composés ulmiques et colorés; il résiste à l'action des acides étendus, et enfin, ainsi que l'ont démontré M. *Dubrunfaut*, MM. *Aimé Girard* et *Laborde*, et M. *Meunz*, il n'exerce, du moins en l'état sous lequel le contiennent les produits commerciaux, aucune action sensible sur la lumière polarisée.

A ces deux matières sucrées viennent s'ajouter dans les

sucres bruts, ainsi que dans les mélasses qui en proviennent, des substances organiques neutres, les unes ternaires, les autres azotées, colloïdes incristallisables, dont le rôle n'est pas encore nettement défini, des sels formés par la combinaison d'un certain nombre d'acides organiques : pectique, glucique, malique, etc., avec des bases minérales, dont les principales sont la potasse, la soude, l'ammoniaque et la chaux, et enfin des sels minéraux isolés, indépendants, dont les principaux sont les chlorures de potassium et de sodium, les azotates de potasse et de soude, etc.

Tous les sucres commerciaux renferment en outre une certaine proportion d'eau.

En résumé, dans un sucre brut, et quelle que soit son origine, on peut s'attendre à trouver les composants ci-dessous :

Saccharose libre : partie à l'état cristallisé, partie à l'état de sirop,

Saccharates alcalins et gommeux.

Glucose ou sucre réducteur,

Matières organiques neutres,

Sels à acides organiques,

Sels à acides minéraux,

Eau hygroscopique.

Cependant, et malgré l'analogie que leur composition présente, les sucres bruts offrent entre eux, suivant leur origine, des différences auxquelles il importe de donner une grande attention. Parmi ces différences, l'une des plus importantes consiste en ce que les sucres fournis par la betterave accusent toujours au papier de tournesol, qu'ils bleussent, une réaction alcaline due à la présence d'une certaine proportion d'alcali, potasse ou soude, soit libre, soit carbonaté, soit combiné au sucre pour donner naissance aux sucres gommeux dont nous parlions tout à l'heure, tandis que les sucres de canne obtenus en pays chaud, sous l'influence de fermentations faciles, renferment toujours à l'état libre, à côté des matières organiques neutres signalées précédemment, une certaine quantité d'acides organiques, et manifestent par suite au papier bleu de tournesol une réaction acide.

Peu marqués pour les produits supérieurs, l'un et l'autre de ces caractères vont en s'accusant davantage au fur et à mesure que l'on s'adresse à des produits plus bas.

Une autre différence encore, et des plus importantes à signaler, est celle que présentent les sucres de canne et ceux de betterave dans les proportions relatives de glucose et de composés minéraux qu'ils contiennent.

Les sucres de betterave, en effet, obtenus en général

dans un milieu alcalin, ne renferment que de très faibles quantités de glucose ou sucre réducteur. Les sucres de canne, au contraire, obtenus dans un milieu généralement acide, neutre tout au plus, en renferment des quantités considérables. D'autre part, les sucres de betterave se montrent toujours chargés en composés minéraux, tandis que les sucres de canne n'en contiennent habituellement que de faibles quantités.

On peut du reste se faire une idée approchée de ces proportions relatives, en considérant que d'habitude, dans les sucres de betterave, la proportion de glucose est inférieure à 0,1 p. 100, et la proportion des composés minéraux variable de 1 à 5 p. 100, tandis que, dans les sucres de canne, la proportion de glucose varie de 1 à 5 p. 100, pour dans quelques bas produits, s'élever jusqu'à 6, 8 et 10 p. 100, et que la proportion des composés minéraux, au contraire, y dépasse rarement 1,20 p. 100.

Tels sont les éléments, telles sont aussi les conditions d'état dont le chimiste doit se préoccuper lorsqu'il se propose de déterminer par l'analyse la composition des sucres commerciaux. Son attention doit d'ailleurs se porter sur les unes et les autres à un double point de vue : non seulement en effet, il doit rechercher quelle est la richesse en produit utile des sucres bruts examinés, mais encore il lui faut se préoccuper de l'influence que les matières étrangères peuvent exercer sur le rendement de ces bruts au raffinage, et il lui faut, dans ce but, non pas se borner seulement aux faits scientifiques, mais encore faire appel aux données de la pratique industrielle.

PROCÉDÉS SACCHARIMÉTRIQUES

Une première fois déjà, en 1875, l'étude comparative des principaux procédés saccharimétriques a été faite en France.

A la suite de l'enquête ouverte en 1872 devant le Conseil supérieur du commerce, de l'agriculture et de l'industrie, sur le régime des sucres établi par la loi du 7 mai 1854, et pour répondre aux décisions prises par les délégués aux conférences tenues à Londres comme conséquence de cette enquête, le Comité consultatif des arts et manufactures fut chargé par M. le ministre de l'Agriculture et du Commerce d'examiner si, « pour corriger l'imperfection du système des types, la science pouvait fournir des procédés plus rapides et plus pratiques que les divers moyens de saccharimétrie adoptés par une partie du commerce européen. » MM. de *Luynes* et *Aimé Girard*, professeurs au Conservatoire des arts et métiers, reçurent alors du Comité

la mission d'étudier la question au point de vue scientifique et présentèrent à celui-ci, le 19 mars 1875, un rapport à la suite duquel le Comité, sur la proposition de M. *Lechatelier*, adopta cette conclusion que « pour corriger les imperfections du système des types, il n'était pas en mesure de signaler des procédés plus pratiques et plus rapides que les moyens saccharimétriques en usage ». C'est à ce rapport que nous nous référons en premier lieu, mais en faisant observer de suite que, depuis cette présentation au Comité consultatif des arts et manufactures, des faits nouveaux se sont produits, des observations nouvelles ont été faites (quelques-unes par les auteurs mêmes de ce rapport) qui ont dû nécessairement en modifier certaines parties, faits et observations quelquefois d'une grande importance et dont il faut dorénavant tenir compte.

Des procédés nombreux ont été successivement proposés pour l'analyse des sucres, mais, parmi ces procédés, un petit nombre seulement se présentent avec une valeur pratique digne réellement d'un examen approfondi.

Parmi ces procédés, il convient de retenir :

1° Ceux qui reposent sur le lavage des sucres bruts au moyen de liqueurs acéto-alcooliques et sucrées, lavage dont la première idée est due à *Payen* et sur l'emploi duquel M. le Dr *Scheibler* d'abord, M. le Dr *Guning* ensuite, ont fondé des procédés qui, sans répondre complètement au but proposé, sont cependant dignes de la plus grande attention ;

2° Un procédé rapide proposé en 1851 par M. *Dumas* et qui, basé aussi sur le lavage des sucres, mais faisant ensuite appel aux évaluations aréométriques, donne, dans un grand nombre de cas, mais non pas dans tous, des résultats satisfaisants ;

3° Le procédé adopté aujourd'hui par le commerce des sucres, dans presque toutes les contrées et surtout en France, procédé reposant sur l'emploi simultané de l'incinération proposée dès 1851 par M. *Dubrunfaut* et par M. *Péligot*, et de la saccharimétrie optique, proposée par *Biot* à la même époque ;

4° Enfin, la méthode proposée en 1851 par le gouvernement français, adoptée à cette époque par l'Assemblée nationale, mais n'ayant jamais été mise en pratique, que l'on désigne habituellement sous le nom de *méthode par différence* et qui, basée sur le titrage saccharimétrique seul, a été proposée à nouveau en 1875 par MM. les délégués de la Belgique aux conférences internationales.

Nous publions le procédé dit procédé saccharimétrique proprement dit ou mélassimétrique.

PROCÉDÉ SACCHARIMÉTRIQUE PROPREMENT DIT OU
MÉLASSIMÉTRIQUE

Le procédé saccharimétrique auquel le commerce des sucres de betterave a recours depuis de longues années déjà, que le commerce des sucres de canne a adopté à une époque plus récente, sur lequel l'administration française a fixé son choix et qu'elle pratique avec succès depuis une année, diffère essentiellement de ceux que nous venons d'examiner, non seulement par les moyens d'analyse auxquels il a recours, mais encore par ses principes mêmes.

Dans tous les procédés, en effet, l'évaluation du rendement dépend de la détermination d'un facteur unique, c'est-à-dire du dosage du sucre qui, dans le brut, préexiste à l'état *crystallisé* et reste indépendante du poids et de la nature des matières autres que ce sucre cristallisé.

Dans le système adopté par le commerce et par l'administration française, au contraire, l'évaluation de ce rendement dépend du dosage du sucre *crystallisable* que le brut contient aussi bien à l'état de *sirop* qu'à l'état *crystallisé*, dans le dosage des impuretés qui s'y trouvent mélangées et dans l'appréciation, à l'aide de coefficients, de l'influence que ces impuretés peuvent exercer au raffinage.

Le dosage du sucre cristallisable, celui du sucre réducteur ou glucose, ont lieu directement et sans qu'il soit nécessaire de placer à côté des résultats matériels aucune interprétation particulière, mais il n'en est pas de même du dosage des impuretés autres que le glucose. Ces matières, en effet, ainsi que nous l'avons indiqué dans le préambule de ce rapport, sont de deux sortes : les unes organiques, les autres minérales. Parmi les premières, quelques-unes sont à l'état de liberté, d'autres, le plus grand nombre, sont combinées à des bases pour constituer des sels. Les unes et les autres doivent exercer sur le rendement au raffinage une influence déterminée et qui, par conséquent, rend nécessaire un dosage aussi approché que possible de ces matières. Or, la science, jusqu'ici, ne possède pas de moyen rapide et sûr qui lui permette de doser séparément ces deux sortes de matières, mais l'expérience lui a appris depuis longtemps déjà (ce que les essais de chaque jour viennent confirmer) que dans les sucres bruts de fabrication normale, les impuretés organiques (autres que le glucose, bien entendu) et les impuretés générales se présentent toujours dans un rapport à peu près constant, si bien que les impuretés minérales, dont le dosage est facile, peuvent être considérées comme les témoins proportionnels

des impuretés totales, et que du poids constaté de celles-là il est permis de conclure à la proportion de celles-ci.

C'est en s'appuyant sur ces principes que la pratique commerciale a été conduite à adopter définitivement la méthode dont nous nous occupons en ce moment et qui consiste à doser successivement :

- 1° Le sucre cristallisable au moyen du polarimètre ;
- 2° Le sucre réducteur au moyen de la liqueur cupro-alcaline ;
- 3° Les matières minérales par l'incinération sulfurique ;
- 4° L'eau par la dessiccation, et à estimer le rendement au raffinage, en affectant aux cendres le coefficient 5, au glucose le coefficient 2, et déduisant le produit de ces deux corrections du degré de richesse ou cristallisable fourni par le polarimètre.

Nous examinerons successivement en détail tous ces points.

1° *Essai saccharimétrique.*

Le dosage direct de tout le sucre cristallisable (et non pas seulement du sucre cristallisé) contenu dans le brut s'exécute au moyen d'appareils auxquels on donne le nom de saccharimètres ou polarimètres. Il en est de plusieurs sortes désignés sous les noms de ceux qui les ont inventés ou construits, et l'on connaît surtout les saccharimètres de *Soleil-Dubosc*, de *Ventzke*, de *Wild*, de *Jellet*, de *Laurent*, de *Prasmowski*, etc.

Nous n'aborderons pas la description de tous ces instruments. Plusieurs d'entre eux, en effet, ne diffèrent de ceux qui sont le plus habituellement usités que par des modifications légères et sans grande importance. Seul, le polarimètre de *Wild*, dont l'emploi est un peu répandu, repose sur un principe différent. C'est uniquement sur le saccharimètre *Soleil-Dubosc* et le polarimètre *Laurent*, les seuls dont on fasse couramment usage en France, que nous insisterons.

Jusqu'à l'année dernière, le commerce des sucres s'était servi exclusivement, surtout dans notre pays, du saccharimètre *Soleil-Dubosc* (fig. 39). Cet appareil se rencontre aujourd'hui encore dans un grand nombre de sucreries et de raffineries, et c'est à lui par conséquent qu'il convient d'abord de donner notre attention.

Le fonctionnement de cet appareil repose sur la rotation qu'une solution de sucre (saccharose) fait éprouver au plan de polarisation de la lumière ; des organes spéciaux adaptés au saccharimètre permettent de mesurer exactement la valeur de cette rotation.

L'expérience a prouvé qu'en dissolvant dans l'eau un poids de sucre pur, qu'il est facile de fixer par la détermination exacte du pouvoir rotatoire du saccharose, étendant

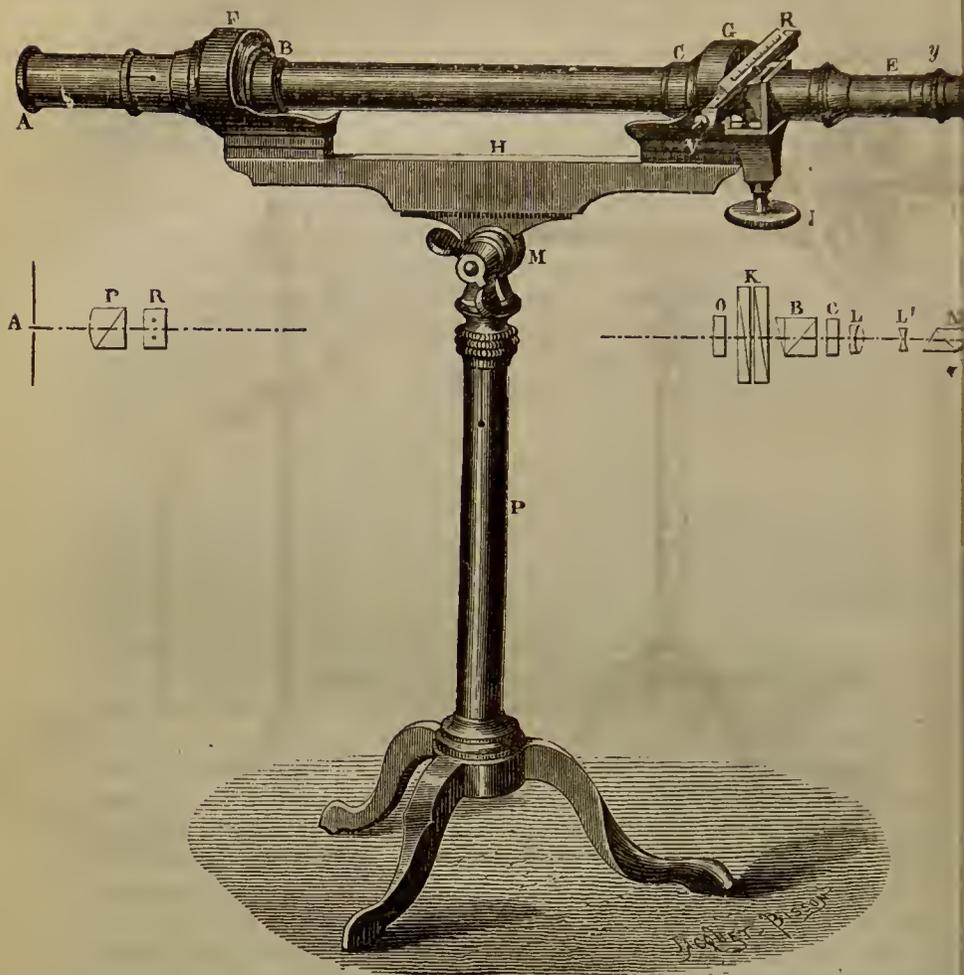


Fig. 39.

la solution au volume de 100 centimètres cubes et introduisant une partie de cette liqueur dans un tube de 20 centimètres de longueur, on détermine une rotation de plan de polarisation égale à celle que produit une lame de quartz perpendiculaire à l'axe, de 1 millimètre d'épaisseur.

Une règle graduée en centièmes se meut de 100 divisions (de 0 à 100), lorsqu'on place sur le trajet de la lumière polarisée soit la dissolution du sucre pur, soit la lame de quartz de 1 millimètre.

En dissolvant sous le même volume et sous le même poids un sucre brut composé de sucre pur et de matières n'agissant pas sur la lumière polarisée, l'action observée au sac-

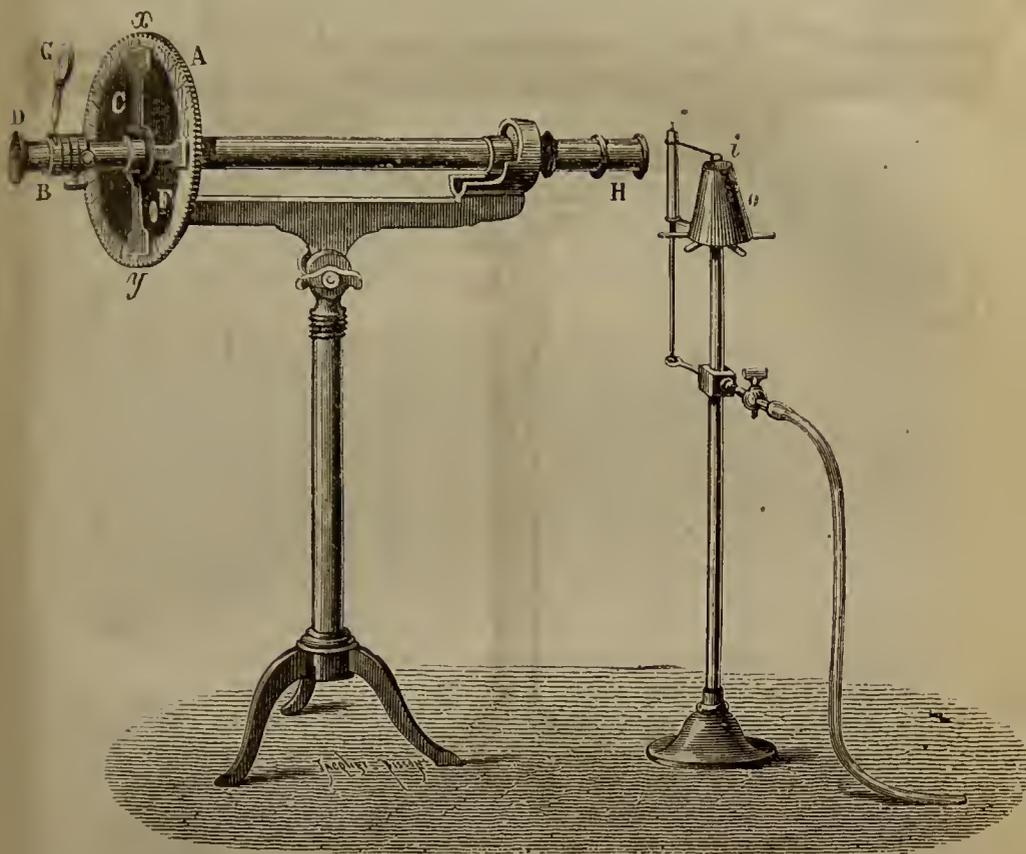


Fig. 40.

charimètre est proportionnelle à la quantité de sucre pur contenu dans le sucre brut, de telle sorte que la rotation produite se traduit sur la division rectiligne par un nombre de centièmes indiquant par une seule lecture la richesse du sucre soumis à l'essai.

Le saccharimètre est disposé de telle sorte que la position initiale du plan de polarisation étant bien déterminée, on puisse y revenir exactement après avoir interposé la solution du sucre à essayer.

Deux lames de quartz, inverses, se teignent de couleurs complémentaires quand elles sont traversées par la lumière polarisée et donnent dans l'instrument deux images colorées

d'une manière complémentaire, formant chacune la moitié du disque commun que l'observateur voit en mettant l'œil à l'instrument. Pour une seule position du plan de polarisation, la coloration des deux demi-disques est la même et le disque paraît uniformément coloré. Si l'on interpose la solution sucrée, le plan de polarisation est dévié et l'égalité des teintes est détruite. Un organe spécial, le compensateur, que l'observateur peut mouvoir à la main, permet de ramener le plan de polarisation à sa position première, c'est-à-dire de rétablir l'égalité des teintes des deux demi-disques, et c'est pendant ce mouvement que la règle graduée en centièmes se déplace d'un nombre de divisions qui indique immédiatement, par une seule lecture, la richesse du sucre analysé.

Le saccharimètre, lorsqu'il est bien réglé, donne entre des mains suffisamment exercées, des résultats exacts à 1 demi p. 100; mais en général, cet instrument est mal réglé; on l'emploie sans le vérifier, ce qui explique la différence des résultats obtenus sur des sucres identiques qui ont été analysés par des essayeurs du commerce ou dans les sucreries, et par nous dans nos laboratoires, avec des appareils bien installés et bien réglés. Mais en réglant convenablement l'instrument par des moyens que chacun peut avoir à sa disposition, notamment en vérifiant que les cent divisions de l'échelle correspondent bien au déplacement du plan de polarisation produit par une lame de quartz, perpendiculaire à l'axe, de 1 millimètre d'épaisseur, on arrive à des déterminations exactes et toujours comparables entre elles, ainsi que des expériences contradictoires faites par divers essayeurs du commerce et par nous l'ont prouvé.

L'emploi du saccharimètre à teintes présente deux inconvénients :

1° L'observation se fait en établissant dans l'instrument à vide l'égalité des teintes des deux demi-disques et en la rétablissant après l'interposition de la liqueur sucrée; or, l'appréciation des teintes ne peut pas être faite par tous les observateurs d'une manière comparable; elle dépend de la sensibilité et d'une aptitude spéciale de l'œil. De plus, elle est fatigante et, pour un même observateur, elle diffère suivant son état de fatigue plus ou moins grand.

2° Les sucres bruts sont généralement colorés, et il est impossible quelquefois de les décolorer complètement par les procédés ordinaires, dans lesquels on est obligé d'éviter l'emploi de tout agent pouvant altérer le sucre. La liqueur sucrée d'essai présente alors une coloration jaune rougeâtre qui altère les teintes des deux demi-disques et peut même quelquefois les éteindre en partie.

De là des erreurs qui, dans certains cas, rendent l'essai tout à fait incertain et même impossible.

Aujourd'hui, dans les laboratoires de l'Administration, comme aussi dans un grand nombre de laboratoires particuliers, on a substitué avec le plus grand succès un instrument nouveau, le polarimètre à pénombre (*fig. 40*), à celui que nous venons d'étudier.

L'inventeur du polarimètre à pénombre est un physicien anglais, M. *Jellet*, mais les dispositions que ce savant avait données à l'appareil primitif ont été successivement modifiées par M. *Cornu*, par M. *Dubosc* et surtout M. *Laurent*, qui l'ont amené à la forme essentiellement pratique qu'il possède aujourd'hui.

Dans le polarimètre à pénombre, les deux demi-disques *différemment colorés* du saccharimètre sont remplacés par deux disques *inégalement éclairés*, de telle sorte que c'est par l'appréciation de l'égalité des deux ombres, et non plus de l'identité de deux colorations, que le phénomène se manifeste. La position du plan de polarisation primitive est fixée par la teinte également obscure des deux demi-disques; en interposant la liqueur sucrée, cette égalité est détruite, l'un des deux demi-disques devient très lumineux et l'autre devient noir. On fait alors mouvoir les pièces fixées à la division centésimale, de manière à rétablir l'égalité d'obscurité initiale. Le nombre de centièmes dont la division a marché donne la richesse du sucre. On emploie comme source de lumière la flamme d'une lampe à alcool ou d'un bec de gaz coloré en jaune par le sel marin fondu.

Cet instrument est d'une sensibilité remarquable, et les indications qu'il fournit, en même temps qu'elles sont d'une exactitude inconnue jusqu'ici, s'obtiennent sans aucune fatigue pour l'œil, même pour les personnes les moins exercées.

La difficulté résultant de l'appréciation des couleurs se trouve donc écartée avec le polarimètre à pénombre. Il en est de même du deuxième inconvénient que nous avons tout à l'heure signalé dans l'emploi du saccharimètre, inconvénient dû à la coloration rougeâtre des solutions fournies par les sucres inférieurs. M. *Laurent*, en effet, entre autres perfectionnements apportés par lui à la construction du polarimètre, a eu l'idée heureuse d'adapter à l'appareil qu'il construit un dispositif mobile permettant de faire varier les plans de polarisation dans les deux moitiés du faisceau produit par le polariseur, de l'angle qui convient le mieux pour conserver le maximum de lumière suivant la teinte du liquide sucré soumis à l'observation. Grâce à cette disposition, grâce aussi à la sensibilité de l'instrument, sensibilité

qui permet d'observer, s'il est nécessaire, à travers un tube de 10 centimètres seulement, la coloration des liquides sucrés, lorsqu'elle se produit, ne saurait plus apporter aucune gêne aux observations.

C'est à cause de ces qualités, c'est parce qu'il permet d'obtenir sans aucune difficulté des déterminations à la fois exactes et précises, que le polarimètre de *M. Laurent* a été, préférablement à tout autre, adopté par l'administration française.

Cependant, la pratique du polarimètre a fait reconnaître un défaut résultant du mode de construction adopté jusqu'ici pour les tubes dans lesquels est enfermé le liquide sucré. Ces tubes, en effet, sont terminés par des galets en verre serrés entre la tranche du tube de laiton et une rondelle de cuivre. Dans ces conditions, on voit quelquefois le verre serré outre mesure présenter des phénomènes de trempe qui déterminent une déviation sensible du plan de polarisation. Pour remédier à cet inconvénient, *MM. Riche* et *Bardy* ont eu récemment l'idée de faire construire par *M. Laurent* des tubes dans lesquels les galets en glace ne peuvent jamais, et quoi qu'il arrive, être soumis à un serrage exagéré. *MM. Riche* et *Bardy* ont obtenu ce résultat en déterminant le contact des galets et de la tranche du tube au moyen de disques en caoutchouc ou mieux de ressorts à boudin maintenus simplement par la bonnette des tubes. Les tubes ainsi construits ne présentent aucun des inconvénients signalés plus haut et donnent le même titre, soit que l'on serre avec une grande force, soit que l'on tourne le tube sur lui-même, de façon à lui faire occuper diverses positions.

Rien de plus simple, d'ailleurs, que la pratique du polarimètre.

La prise d'essai du sucre brut, prise d'essai sur laquelle nous reviendrons dans un instant, est pesée, jetée dans un ballon jaugé de 100 centimètres cubes, recouverte d'une petite quantité d'eau, additionnée d'une matière épurante quelconque (acétate de plomb, habituellement), et le volume est complété à 100. Le liquide est alors filtré, on en remplit un tube de 20 centimètres de longueur et l'on compte au polarimètre la notation directe indiquant en centièmes la richesse du produit.

Jusqu'à ces derniers temps, le poids adopté pour la prise d'essai au saccharimètre avait été fixé à 16^{gr},55, ce qui revient à dire que 16^{gr},55 de sucre produisent la même déviation du plan de la lumière polarisée qu'une plaque de quartz de 1 millimètre d'épaisseur. Même encore aujourd'hui, ce chiffre est resté en usage dans un certain nombre

de laboratoires. Ce nombre est trop élevé, son adoption repose sur une connaissance inexacte du pouvoir rotatoire du sucre pur. Dans un mémoire présenté à l'Académie des sciences au mois de mai 1875, MM. de *Luynes* et *Aimé Girard* ont établi que le pouvoir rotatoire du sucre pris à l'état de pureté maxima que l'on puisse lui communiquer actuellement est égal pour la lumière jaune d'une lampe à gaz salé à $67^{\circ}, 18'$. D'où l'on déduit que la quantité de sucre pur équivalente, pour cette même lumière, à une lampe de quartz de 1 millimètre d'épaisseur, est représentée par le poids de $16^{\text{gr}}, 19$. C'est d'après ces données que sont gradués les polarimètres de M. *Laurent*.

En adoptant ce chiffre comme prise d'essai, la lecture du disque gradué du polarimètre fait directement connaître à l'observateur, et sans aucune correction, la richesse du brut analysé en sucre cristallisable. On a cru longtemps qu'il devait en être autrement et que dans cette lecture il était nécessaire de tenir compte de l'influence exercée sur la lumière polarisée par le sucre réducteur (glucose ou autre) contenu dans les sucres bruts. Nous-mêmes, dans les notes diverses que nous avons présentées sur cette question, avons cru devoir adopter cette manière de voir, conforme d'ailleurs aux idées ayant cours dans la science. Mais des travaux récents sont venus jeter sur ce point une lumière nouvelle. MM. *Aimé Girard* et *Laborde*, reprenant une idée émise dès 1851 par M. *Dubrunfaut*, ont établi expérimentalement que le sucre réducteur contenu dans les sucres bruts, dans les mélasses de sucrerie et même dans les mélasses de raffinerie, n'exerce pas, en réalité, d'action sensible sur la lumière polarisée et est, par conséquent, incapable d'influencer les résultats fournis par le polarimètre, relativement à la richesse de ces produits. M. *Muntz*, de son côté, en étudiant un certain nombre de sucres bruts, est arrivé à des résultats analogues et a conclu de ses recherches que le glucose des sucres bruts n'a pas habituellement d'action sur la lumière polarisée. En en tenant compte à la lecture de l'appareil, on commet donc une erreur.

C'est là d'ailleurs un fait important à considérer à un autre point de vue encore. A l'origine de l'emploi des procédés saccharimétriques, et afin de dégager l'influence exercée par des sucres réducteurs sur l'observation directe, M. *Clerget* avait été conduit à proposer l'opération difficile, incertaine, de l'inversion du sucre cristallisable par les acides. Cette manière de faire, combattue par beaucoup de bons esprits, avait été depuis, à cause des difficultés et des incertitudes qu'elle présente, abandonnée par les praticiens.

Il devient inutile de s'en préoccuper aujourd'hui. Du moment, en effet, où les sucres réducteurs n'exercent pas d'action sensible sur la lumière polarisée, la lecture directe du polarimètre suffit à faire connaître le volume réel du brut en sucre cristallisable.

2° Dosage du sucre réducteur.

Le dosage du sucre réducteur que souvent on désigne sous les noms *d'incristallisable*, *d'inverti*, *d'interverti*, etc., et pour lequel, afin de simplifier, nous admettrons la dénomination imparfaite de *glucosé*, repose sur la réaction remarquable que ce sucre exerce, à l'exclusion du saccharose, sur les solutions alcalines de tartrate de cuivre. Au contact de ces solutions, le glucose s'oxyde aux dépens du bioxyde de cuivre qu'elles contiennent, et celui-ci, soluble dans la liqueur alcaline, passe aussitôt à l'état de protoxyde rouge qui, insoluble dans cette même liqueur, se précipite à l'état pulvérulent. De cette précipitation résulte en outre la décoloration de la liqueur, tandis que, au contact de ces mêmes solutions, et pourvu que l'opération soit conduite rapidement, le saccharose reste inaltéré et ne détermine ni précipitation d'oxyde rouge, ni décoloration de la liqueur.

Si bien que, étant donné le mélange de l'un et de l'autre de ces sucres, c'est chose facile d'y doser le glucose en mesurant ou bien la quantité d'oxyde rouge précipité ou bien le degré de décoloration de la liqueur.

Dans ces conditions, le dosage du glucose est des plus simples et rentre dans le cadre des opérations ordinaires dont tous les chimistes ont l'habitude et qu'on désigne sous le nom de *dosages par les liqueurs titrées*.

La pratique de ce dosage a été réglée par divers expérimentateurs, notamment par MM. *Fehling*, *Frommherz*, *Barreswil*, etc. Voici en deux mots, de quelle façon l'opération est habituellement conduite : une solution de tartrate de cuivre fortement alcaline est préparée à l'avance et titrée au moyen d'une quantité déterminée de sucre inverti ; dans un ballon ou dans un tube de large diamètre, on introduit un volume connu de cette liqueur, puis, dans la solution bouillante, on verse goutte à goutte la liqueur sucrée à examiner, après avoir eu soin de la débarrasser, par l'acétate de plomb, des matières organiques autres que le glucose et susceptibles d'agir comme lui sur la solution cuprique.

Le point de saturation est indiqué par la cessation du précipité rouge et la décoloration de la liqueur.

La préparation de la liqueur cuprique exige certaines

précautions, et l'on a publié dans ce but un grand nombre de formules. Nous ne nous étendrons pas sur ce sujet. Les proportions indiquées par MM. *Violette*, *Champion* et *Pellet*, *Loiseau*, etc., donnent toutes également, et comme l'ancienne formule de *Fehling*, de bons résultats, lorsque la préparation a été faite avec des produits suffisamment purs et conduite avec soin. Le chimiste devra seulement s'astreindre à vérifier si la liqueur titrée qu'il emploie ne se décompose pas spontanément par l'ébullition et si elle ne se trouble pas par la dilution au moyen de l'eau distillée.

Une objection a été faite cependant, notamment par MM. *Feltz*, *Loiseau*, etc., au procédé de dosage par la liqueur titrée cupro-alcaline, et cette objection a été reproduite par M. le D^r *Gunning* dans son rapport. Elle résulte de ce fait qu'à la longue, en présence du glucose, le saccharose finit par subir, au contact de l'oxyde de cuivre alcalin, une altération capable d'influer sur les résultats.

C'est pour obvier à cet inconvénient possible, et aussi pour obtenir des résultats plus prompts, qu'au cours des conférences internationales de 1875 MM. de *Luyne* et *Aimé Girard* avaient proposé d'effectuer le dosage en suivant une marche inverse, opérant dans des capsules ouvertes, en présence de liqueurs étendues, versant la solution cuprique dans la liqueur sucrée par volumes successifs et se plaçant enfin dans des conditions analogues à celles adoptées pour l'essai des monnaies. Mais l'expérience a montré que les appréhensions fondées sur l'altération possible du saccharose étaient tout au moins exagérées, que la manière de faire qui vient d'être décrite n'était point indispensable, et qu'en suivant la marche ordinaire, pourvu que l'opération fût conduite rapidement, on arrivait à des dosages exacts, parfaitement comparables entre eux; et c'est de cette façon, en somme, que se font aujourd'hui tous les dosages de glucose, tant dans les laboratoires de l'Etat que dans les laboratoires particuliers.

3^o Dosage des cendres.

L'introduction du dosage des matières minérales dans les méthodes d'analyse des sucres a été proposée presque simultanément, en 1851, par M. *Dubrunfaut* et M. *Peligot*. M. *Dubrunfaut* conseillait de calciner le sucre soumis à l'analyse et de déterminer ensuite, au moyen d'une liqueur sulfurique normale, le titre alcalimétrique du charbon laissé par cette calcination. M. *Peligot* proposait, de son côté, de doser les matières minérales en incinérant complètement la matière sucrée et de considérer ensuite chaque millième des cen-

dres ainsi obtenues comme capable de maintenir à l'état de mélasse quatre ou cinq millièmes de sucre cristallisable. C'était appliquer dès lors au poids des cendres un coefficient variable de 4 à 5, et c'est exactement de cette façon que se fait aujourd'hui encore l'application au rendement de la donnée fournie par leur dosage.

Peu de temps après les publications de M. *Dubrunfaut* et de M. *Peligot*, les méthodes que l'un et l'autre avaient proposées furent modifiées en Allemagne par M. le Dr *Scheibler*, qui conseillait d'humecter le sucre, avant l'incinération, de quelques gouttes d'acide sulfurique, de manière à le boursoufler et à le transformer en charbon poreux plus aisément combustible. Cette manière de faire s'est rapidement généralisée, et on la voit aujourd'hui employée à l'exclusion de tout autre dans les laboratoires de l'industrie. C'est également celle qu'ont adoptée les laboratoires de l'Etat.

L'opération est simple et facile. Dans une nacelle de platine tarée à l'avance on place 4 grammes de sucre, on recouvre celui-ci de quelques gouttes d'acide sulfurique et on porte la nacelle à l'entrée d'un moufle chauffé soit au charbon, soit au gaz. L'action est d'abord vive et doit être surveillée, mais bientôt, le sucre étant entièrement carbonné et la masse en repos, la nacelle est poussée dans le moufle et abandonnée à elle-même jusqu'à incinération complète. Le résidu de l'incinération est alors pesé et son poids est considéré comme équivalent, à une correction près que nous indiquerons tout à l'heure, au poids des impuretés minérales.

L'aspect des cendres obtenues dans ces conditions, aussi bien que leur proportion, fournit de suite à l'essayeur exercé des renseignements précieux. Les cendres du sucre, en effet, ainsi que l'a établi M. *Peligot*, ne varient habituellement que dans des limites restreintes, tant sous le rapport de leur nature que de leur quantité, et par conséquent, toute variation inusitée de l'une ou de l'autre est considérée par lui comme l'indice d'une anomalie dont il doit rechercher la cause soit naturelle, soit intentionnelle.

4° Dosage de l'eau.

Enfin, l'essai saccharimétrique comprend habituellement le dosage de l'eau, dosage qui, en réalité, ne présente, au point de vue du rendement, aucune utilité sérieuse, mais que les essayeurs ont maintenu jusqu'à ces derniers temps comme permettant de vérifier l'exactitude générale de l'analyse. Ce dosage de l'eau ne présente d'ailleurs rien de particulier. La dessiccation du sucre a lieu à l'étuve, à la

température de 110° . L'opération est lente, et de toutes celles que comprend la saccharimétrie, on doit la considérer comme la moins certaine. L'analyste, en effet, est obligé, pour la mener à bien, de porter à plusieurs reprises sur la balance, et jusqu'à ce qu'elle ne perde plus de poids, la pesée primitive soumise à la dessiccation.

MM. *Riche* et *Bardy* ont proposé récemment de faire subir à la marche ordinaire de l'analyse saccharimétrique une modification permettant d'assurer à l'essai une garantie d'exactitude plus grande, et en même temps de reconnaître si le sucre se trouve mélangé de matières insolubles. Cette modification consiste essentiellement dans l'emploi d'une pesée unique pour les opérations successives que cet essai comporte.

La pesée est faite quintuple de la prise d'essai ordinaire, soit $16,19 \times 5 = 80,95$, et amené au volume de 250 centimètres cubes. Sur ce volume on prélève 50 centimètres cubes contenant 16,19, que l'on consacre à l'essai polarimétrique direct; à la même liqueur on emprunte, soit directement si elle est claire, soit après filtration d'une quantité plus grande si elle contient des matières en suspension, 10 centimètres cubes contenant 5^{gr},258, et on fait couler les 10 centimètres cubes dans une capsule de platine tarée où on ajoute aussitôt 1 centimètre cube environ d'acide sulfurique. La capsule est alors portée d'abord dans une étuve, puis dans le moufle, comme à l'ordinaire. Une nouvelle portion de la même liqueur est enfin utilisée pour le dosage du glucose.

Formule de l'analyse saccharimétrique.

Lorsque, par les procédés que nous venons d'indiquer, l'analyste a déterminé le titre polarimétrique du sucre à essayer, qu'il y a dosé le glucose par la liqueur cupro-alcaline, les cendres par l'incinération sulfurique, et l'eau par la dessiccation directe, il transforme les résultats obtenus qui ne représentent en somme que la composition du sucre, au moyen de coefficients, et à l'aide de ces coefficients il attribue à ce sucre un rendement probable au raffinage. Les coefficients actuellement adoptés par le commerce et aussi par l'Administration sont : 5 pour le poids des cendres diminué de 0,1, et 2 pour le poids du glucose.

Soit donc un sucre marquant 90 au polarimètre, contenant 2,8 p. 100 de glucose, 1,71 de cendres et 5,5 p. 100 d'eau, on commence par retrancher du poids des cendres = 1,71 le dixième de ce poids soit 0,17, et l'on obtient ainsi pour les cendres le chiffre conventionnel $1,71 - 0,17$

= 1,54. Puis, pour calculer le rendement, on retranche du titre polarimétrique 90 ce poids multiplié par 5, soit 7,70, et le poids de glucose 2.8 multiplié par 2, soit 5,6. Le rendement sera donc en ce cas $90 - (7,70 + 5,6) = 76,70$.

Tels sont les usages commerciaux, telles sont aussi les conditions dans lesquelles les essayeurs de l'Etat ont, depuis une année, analysé en France plus de 15,000 échantillons de sucre soumis à l'impôt, analyses qui ont fourni sur la composition du sucre que l'on rencontre habituellement sur le marché français des renseignements précieux que l'on trouvera résumés par séries dans la troisième partie de ce rapport.

Conclusion.

Le rapporteur conclut de l'étude qu'il a faite :

1° Que les procédés basés sur le lavage des sucres, quelle que soit l'ingéniosité dont leurs auteurs ont fait preuve, ne peuvent être utilisés que pour la détermination du sucre *crystallisé* que les bruts contiennent et que ces procédés ne peuvent, en l'état actuel de l'industrie, servir à l'estimation du rendement de ces sucres au raffinage;

2° Que la méthode saccharimétrique usitée en France, au contraire, tenant compte dans ses opérations des imputés que les sucres bruts contiennent, peut servir à l'évaluation approchée du rendement de ces sucres au raffinage, si l'on applique aux nombres que cette méthode fournit certains coefficients qu'il paraît possible de fixer avec une exactitude relative, en se basant à la fois sur les résultats de l'analyse scientifique et sur les faits établis par la pratique industrielle; ces coefficients d'ailleurs, n'étant en aucune façon considérés comme immeubles et pouvant se modifier au fur et à mesure que les méthodes industrielles ou la découverte de faits nouveaux viendraient justifier ces modifications.

II. — APPLICATION DES RÉSULTATS FOURNIS PAR L'ANALYSE A L'ÉVALUATION DU RENDEMENT

MÉTHODE MÉLASSIMÉTRIQUE

Parmi les méthodes employées, deux ont recours à des coefficients pour évaluer le rendement des sucres bruts au raffinage. Ce sont : 1° la méthode melassimétrique, 2° la méthode par différence. Nous relatons ici que la méthode melassimétrique.

Ainsi qu'il a été établi au chapitre précédent, la méthode employée par le commerce des sucres et adoptée par l'ad-

ministration française, se plaçant à un point différent 'des autres méthodes, comprend le dosage de tout le sucre *crystallisable* que contient le produit brut, aussi bien celui qui se trouve à l'état *crystallisé* que celui qui est immobilisé à l'état *de sirop*. Elle exige ensuite la détermination quantitative des matières étrangères, que l'on considère généralement comme capables d'exercer une influence sur le rendement au raffinage, et enfin, la mesure de cette influence au moyen de coefficients.

C'est de la fixation de ces coefficients que nous nous occuperons maintenant. Mais, dans cette étude, nous éviterons avec soin toute affirmation trop absolue, et, sans abandonner le terrain scientifique, c'est à la pratique industrielle que nous demanderons surtout de nous servir d'appui.

Parmi les impuretés que l'analyse permet de doser dans le sucre brut, deux sont, d'après les usages commerciaux, affectées de coefficients : les cendres et le glucose. Nous chercherons d'abord si ces coefficients se justifient; nous verrons ensuite s'il est possible d'en fixer la valeur.

1° Coefficient des cendres.

Il importe tout d'abord de ne pas se méprendre au sujet de la signification que possède le dosage des cendres et du coefficient qu'il convient d'attribuer à ce dosage.

A l'origine de la méthode, on admettait que la formation de la mélasse, l'immobilisation d'une partie du sucre à l'état de sirop était due principalement à la présence des sels minéraux libres, indépendants, dont les principaux étaient les chlorures et les nitrates; on admettait, en un mot, que ces sels étaient des corps mélassigènes.

Aujourd'hui les idées se sont beaucoup modifiées sur ce sujet. MM. *Anthon, Marshall, Scheibler, Maumené, Durin*, etc., ont montré, soit par l'étude des produits commerciaux, soit par des expériences directes, que l'influence des sels libres était beaucoup moindre qu'on ne l'avait cru jusqu'alors.

Ce serait une erreur cependant que de considérer cette influence comme nulle, et sans entrer dans les détails de tous les travaux publics sur ce sujet, il nous suffira de rappeler, d'une part, que M. *Dubrunfaut*, en éliminant, au moyen de l'osmose, une partie des chlorures et des nitrates contenus dans la mélasse, retire aujourd'hui industriellement de celle-ci une portion notable de sucre qui, sans cela, y fût restée immobile, incristallisable; d'une autre, que M. *Feltz*, dans un Mémoire couronné par la Société industrielle du Nord, a montré que si la présence des chlo-

rures et des azotates n'empêche pas la cristallisation du sucre par le refroidissement et le repos, elle a tout au moins le grave inconvénient de nuire d'une façon sensible à la cuite en grains et de la rendre impossible lorsque le sirop en contient des quantités considérables.

Mais si, au sujet des sels minéraux indépendants, on rencontre des opinions différentes, il n'en est plus de même au sujet des composés difficilement cristallisables que l'on voit figurer parmi les impuretés. Ceux-ci, en effet, de l'avis de tous aujourd'hui, communiquent au liquide une viscosité qui, physiquement et non chimiquement, s'oppose à la cristallisation du sucre. Or, parmi ces substances incristallisables, figurent quelques matières neutres, mais figurent aussi des sels nombreux formés par l'union d'acides organiques et de bases minérales : pectates, gommates, acétates, etc., à côté desquels M. le D^r *Gunning* fait figurer, et avec juste raison, les sucrates et glucosates eux-mêmes qui, suivant lui, doivent être considérés comme les principaux agents de l'immobilisation du sucre. Soumis à l'incinération sulfurique, ces composés gommeux, cause essentielle de la formation de la mélasse, laissent, tout comme les chlorures et les nitrates, un résidu de sulfates alcalins et terreux.

Et comme, ainsi que l'a établi M. *Peligot*, on sait aujourd'hui que la composition des cendres laissée par la combustion des sucres bruts varie peu, quel qu'ait été le mode de culture employé pour la bettrave ou la canne; comme on sait, en un mot, que les sels à acides organiques et les sels proprement dits s'y rencontrent généralement avec les mêmes proportions, il n'y a point lieu de s'étonner si, en laissant de côté les cas extrêmes, on constate, entre le poids des cendres et celui des impuretés totales, un rapport régulier que MM. *Monnier*, *Sostman*, *Feltz* et autres font osciller entre 0,45 et 0,65, soit environ 0,50.

Cette considération suffit à justifier la méthode qui, par la détermination des cendres, pense arriver à une évaluation au moins approximative des impuretés totales (glucose non compris) que renferment les sucres bruts. L'emploi de la méthode trouve d'ailleurs une explication toute naturelle dans ce fait que le produit de l'incinération sulfurique représente alors, et les sels à acides organiques, dans lesquels ces acides ont été remplacés par l'acide sulfurique lui-même, et les sels minéraux dans lesquels celui-ci a de même remplacé l'acide azotique et l'acide chlorhydrique.

L'emploi de l'acide sulfurique à l'incinération apporte cependant, dans l'expression du résultat, une perturbation dont il est nécessaire de tenir compte. C'est chose admise

aujourd'hui que le poids des cendres sulfatées est supérieur au poids qu'aurait eu le résidu carbonaté fourni par l'incinération directe, et c'est depuis longtemps déjà, une coutume commerciale de diminuer de 0,1 le poids des cendres sulfatées. Des recherches récentes de M. *Violette*, doyen de la Faculté des sciences de Lille, ont même établi que la diminution de 0,1 était insuffisante, et de la comparaison attentive d'un grand nombre de cendres, ce savant a conclu que la diminution devait être de 0,2. Cette manière de voir a été vivement appuyée par d'autres chimistes, par MM. *Champion*, *Pellet*, *Murié*, etc., etc., et, en présence de cette concordance d'opinions, il semble raisonnable d'adopter la modification proposée. Nous considérons donc comme cendres le poids des cendres sulfatées diminué de deux dixièmes.

A ces cendres qui, ainsi que nous l'avons tout à l'heure indiqué, se présentent en rapport constant avec les produits visqueux qui immobilisent le sucre cristallisable dans la mélasse, à ces cendres que l'on doit regarder comme les témoins proportionnels des impuretés totales, il convient de donner un coefficient qui permette d'évaluer la proportion du sucre que ces impuretés totales immobilisent.

Celui que le commerce a adopté depuis longtemps, qui, aujourd'hui encore, sert aux transactions commerciales, est le chiffre 5. De l'avis de tous les hommes compétents, ce chiffre est trop élevé et laisse au raffinage une marge trop considérable ; il convient de l'abaisser.

C'est dans les travaux incontestés de M. *Dubrunfaut* que se trouve la mesure de cet abaissement. M. *Dubrunfaut* a démontré, en effet, que, dans les mélasses de raffinerie qu'il a désignées sous le nom de *mélasses normales*, c'est-à-dire dans les mélasses épuisées, incapables de déposer du sucre, débarrassées de glucose par un travail alcalin énergique, ne renfermant, en un mot, aucune cause de perturbation, le rapport des cendres sulfatées au sucre immobilisé était représenté par le chiffre 4 ou par un chiffre légèrement inférieur, c'est-à-dire que chaque partie de cendres sulfatées immobilise environ quatre parties de sucre cristallisable. Ce coefficient est, on le voit, bien voisin de celui que M. *Peligot* indiquait dès 1851. D'ailleurs, les résultats publiés par M. *Dubrunfaut* ont été depuis vérifiés par plusieurs expérimentateurs, et nous avons nous-mêmes pu en constater l'exactitude en analysant des mélasses de même nature.

On peut donc, sans être téméraire, considérer comme raisonnable le coefficient 4 proposé par M. *Dubrunfaut*, surtout si l'on tient compte de la substitution du chiffre 0,2

au chiffre de 0,1, généralement adopté pour la rectification du poids de cendres fourni par l'incinération sulfurique.

2^o Coefficient du glucose.

A côté des impuretés organiques et minérales dont l'analyste estime la proportion par le dosage des cendres sulfatées, se rencontre, en quantité généralement inappréciable dans les sucres indigènes, en quantité quelquefois très considérable dans les sucres exotiques, ce sucre réducteur de nature incertaine, mais de propriétés nettement définies que nous avons désigné sous le nom de glucose.

A cette impureté, il convient d'ouvrir un compte spécial,

Si, en effet, le raffineur, lorsqu'il turbine et fond des sucres indigènes, n'accorde au glucose qu'une faible attention, ce glucose, au contraire, devient, lorsqu'il opère sur des sucres exotiques, l'objet de ses justes préoccupations.

Jusqu'à ces derniers temps, le glucose avait été considéré comme un corps mélassigène par excellence, et, sur la foi de la tradition, on admettait qu'une partie de glucose avait la faculté d'immobiliser, dans les mélasses, deux fois son poids de sucre cristallisable. De là l'usage commercial d'accorder au glucose déterminé par l'analyse le coefficient 2.

En 1870, M. *Maumené*, le premier, avait émis quelques doutes sur le pouvoir mélassigène du sucre réducteur contenu dans les produits commerciaux; mais ces doutes, que n'accompagnait pas une démonstration expérimentale, n'avaient pas prévalu.

Récemment, M. *Durin* est venu jeter sur cette question une lumière complète et changer du tout au tout les opinions ayant cours à ce sujet: par une série de recherches bien entendues, exécutées sur des mélanges artificiels, et par l'étude d'un grand nombre de mélasses du commerce, M. *Durin* a démontré que le glucose n'avait, en effet, qu'un pouvoir mélassigène très faible; dans certains cas même, d'après les recherches dont nous nous occupons, ce pouvoir serait nul.

Lorsqu'on étudie, en effet, les nombres fournis par l'analyse des mélasses, et surtout des mélasses de raffinerie de canne, on reconnaît que les cendres, même prises au coefficient 4, suffisent pour expliquer l'immobilisation de la plus grande partie du saccharose que ces mélasses contiennent, et qu'il ne reste, par conséquent, qu'une place restreinte à l'action du glucose qui accompagne les autres impuretés.

Il ne faudrait pas croire cependant que l'influence du glucose sur la cristallisation du sucre soit absolument nulle,

et M. Feltz a montré, d'autre part, que lorsque la proportion de glucose atteint 1 pour 1 1/2 de saccharose, la concentration devient difficile, et qu'une telle masse retient environ poids égaux de sucre et de glucose que l'on n'arrive pas à séparer par cristallisation.

Ce n'est donc pas dans un pouvoir mélassigène évidemment faible qu'il faut chercher l'origine de l'action redoutable que le glucose exerce sur les produits de la raffinerie de canne; cette origine est toute différente de ce que l'on avait cru jusqu'ici, et c'est ailleurs, c'est dans la faculté que le glucose possède de se multiplier dans de grandes proportions pendant le raffinage, qu'il la faut aller chercher. C'est chose certaine, en effet, pour quiconque a suivi avec attention les travaux de cette industrie, qu'on y voit, au cours des opérations, les proportions de sucre réducteur augmenter sans cesse aux dépens du sucre cristallisable.

M. Feltz, dans une étude remarquable publiée en 1872, a ouvert la voie dans laquelle il convient de rechercher l'origine de cette formation. Ce savant a démontré, en effet, qu'un mélange à proportions variables de sucre cristallisable et de sucre inverti par l'action des acides, soumis à l'action d'une température de 70°, et mieux à la température de l'ébullition, va se chargeant peu à peu en glucose dans des proportions considérables.

Mais les résultats obtenus par M. Feltz ne sauraient être considérés comme absolument concluants; d'une part, en effet, il a opéré avec des produits artificiellement préparés; d'une autre, il n'a point mesuré au polarimètre la perte en sucre cristallisable répondant à la production du glucose. Pour obtenir sur ce point une certitude complète, c'était chose nécessaire que d'opérer sur des produits industriels et de déterminer à l'aide du polarimètre les relations entre le saccharose disparu et le glucose formé.

C'est ce que vient de faire M. Aimé Girard : dans une Note présentée à l'Académie des sciences au moment même où ce rapport s'achevait, M. Aimé Girard a exposé qu'après avoir été prélever lui-même en raffinerie, à Nantes, au Havre, à Paris, au pied des filtres, dans les bacs, etc., des échantillons d'origine certaine (sirops et masse cuite), les uns à réaction neutre, les autres à réaction acide, il les avait soigneusement analysés, puis maintenus pendant des temps variables à une température n'excédant pas 65-70°, c'est-à-dire absolument comparable aux températures auxquelles ces produits se trouvent exposés en raffinerie, depuis la fonte des bruts jusqu'à la cristallisation des vergeoises, et que, dans ces conditions, il avait vu constamment la pro-

portion de sucre cristallisable diminuer, la proportion de sucre incristallisable augmenter au contraire.

C'est au glucose, d'ailleurs, que la transformation du saccharose doit être attribué, et non pas, comme on aurait pu le croire tout d'abord, à l'acidité dont les sirops de canne se trouvent presque toujours et normalement affectés. L'expérience le montre nettement, car parmi les sirops mis en expérience, il en est plusieurs dont, au début, l'état de neutralité était parfait, et même tendait vers l'alcalinité; sous l'influence de la chaleur, on a vu ces sirops perdre leur neutralité, en même temps que l'on y voyait croître, d'une part le glucose, d'une autre, les matières précipitables par l'acétate de plomb et nées, sans aucun doute, de la transformation du saccharose. Nous ne rechercherons pas ici l'explication théorique de ces phénomènes; leur importance pratique nous suffit, et cette importance est considérable.

Si l'on réfléchit, en effet, que tous les sucres de canne renferment du glucose, que quelquefois la proportion en est très grande; si l'on constate, ainsi que l'expérience industrielle l'apprend, que les plus belles clairces pour pains, même lorsqu'elles ont été faites avec des sucres turbinés, renferment 1 ou 2 p. 100 de glucose; si l'on considère, enfin, que par la simple cuite, la richesse saccharine de ces clairces diminue; que la diminution s'accuse davantage au deuxième jet; qu'enfin elle devient très considérable lorsqu'on passe aux bâtardes et aux vergeoises; si l'on réfléchit à tous ces faits, on ne sera plus étonné de l'importance du rôle que joue le glucose préexistant dans les sucres bruts, pendant les opérations du raffinage.

L'emploi d'un coefficient spécial pour la glucose se trouve donc pleinement justifié; mais, ceci posé, une deuxième question se présente beaucoup plus difficile à résoudre, et pour la solution de laquelle les données scientifiques nous font défaut. Quelle doit être la valeur de ce coefficient?

Les expériences de M. *Aimé Girard* nous montrent nettement que, pendant le raffinage, le glucose va peu à peu amoindrissant la richesse saccharine; mais elles ne nous disent pas et elles ne pouvaient pas nous dire quelle est la proportion de cet amoindrissement.

Pour résoudre cette question, il n'est dans l'état actuel de la science et de l'industrie qu'un seul moyen, que nous croyons raisonnable, c'est de s'appuyer sur les usages commerciaux, usages nés de la libre concurrence et des conditions débattues chaque jour entre acheteurs et vendeurs. Or, ces conditions sont aujourd'hui parfaitement connues, du moins en France; l'achat et la vente des

sucres de canne, sauf pour les chargements flottants, ont cessé de se faire comme autrefois à la nuance; depuis près d'une année, la vente à l'analyse est entrée dans les habitudes commerciales de nos ports; tous les sucres de place s'achètent de cette façon, et, dans tous les traités authentiques que nous avons eus entre les mains, nous avons toujours vu déduire du rendement saccharimétrique le glucose affecté du coefficient 2. En présence de l'impossibilité où la science se trouve de traduire en chiffres exacts l'influence du glucose, influence sur l'importance de laquelle elle n'a d'ailleurs aucun doute, nous proposons de s'en référer aux usages commerciaux et d'affecter au glucose le coefficient 2.

Des classes de rendement. — Dans la législation actuellement en vigueur, les sucres destinés au raffinage, après que leur rendement a été déterminé au coefficient 5 pour les cendres, et 2 pour le glucose, sont, d'après ce rendement même, placés dans un certain nombre de classes à chacune desquelles on attribue un rendement déterminé, et pour chacune desquelles le Trésor perçoit, en conséquence, des droits différents.

Cette manière de faire est aujourd'hui désapprouvée par tous les hommes compétents. Le surclassement et le déclassement de sucres, quelquefois pour une différence d'un quart de degré, entraînent, dans ces conditions, des charges qui sont absolument disproportionnées avec la variation que cette différence doit apporter au rendement. En outre, elle engage le fabricant de sucre à se tenir toujours aussi près que possible de la limite supérieure de la classe à laquelle son produit appartient, de façon à payer pour une richesse maxima un droit minimum, et de ce fait le Trésor se trouve constitué en perte.

Aussi considère-t-on aujourd'hui comme plus sage et plus équitable de supprimer la classification et de percevoir l'impôt au degré. La précision des procédés scientifiques justifie absolument cette nouvelle manière d'envisager les choses, et l'opinion à ce sujet étant à peu près unanime, il nous paraît inutile d'insister sur cette amélioration.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

En résumé, parmi les diverses méthodes proposées pour évaluer la richesse des sucres et leur rendement au raffinage, celle qui nous paraît se rapprocher le plus de la vérité est celle qui consiste :

- 1° A mesurer au polarimètre la richesse du sucre brut en sucre cristallisable, sans correction;
- 2° A doser les cendres du sucre par l'incinération sulfuri-

que, à diminuer de deux dixièmes le poids trouvé à la balance et à retrancher du chiffre de richesse absolue le poids des cendres ainsi rectifié en lui appliquant le coefficient 4;

5° A doser le glucose par les liqueurs cupro-alkalines, et à retrancher de la richesse absolue son poids affecté du coefficient 2;

4° A fixer à 1 1/2 p, 100 le déchet de fabrication;

5° A supprimer les classes et à percevoir l'impôt au degré de rendement.

III. — ORGANISATION DU SERVICE D'ANALYSE DES SUCRES EN FRANCE EN CONFORMITÉ DE LA LOI DU 30 DÉCEMBRE 1875

En exécution de la loi sur les sucres, votée le 30 décembre 1875 par l'Assemblée nationale, l'administration des contributions indirectes a créé six laboratoires régionaux pour le titrage des sucres.

Ces laboratoires sont situés à Lille, Valenciennes, Arras, Amiens, Saint-Quentin et Clermont-Ferrand; chacun d'eux est dirigé par un chimiste en chef et un chimiste adjoint, lesquels ont sous leurs ordres des employés de l'Administration en nombre suffisant pour répondre aux exigences du service.

Il a été, en outre, institué à Paris un laboratoire central, duquel relèvent les laboratoires régionaux. Ce laboratoire, placé sous la direction de M. *Ch. Bardy*, compte deux chimistes adjoints et cinq préparateurs. Sa mission consiste à contrôler les résultats des laboratoires régionaux et à assurer l'unité d'action dans tout le service. Il s'occupe, en outre, de l'analyse de tous les échantillons qui ont présenté quelques anomalies et qui lui ont été signalés par les laboratoires régionaux.

Le nombre des analyses exécutées dans ces divers laboratoires, pendant la campagne 1875-1876, s'élève à 11,500 environ. Toutes ces analyses ont été faites en double et recommencées quand les résultats se trouvaient différer d'une manière sensible.

L'installation des laboratoires est telle qu'on pourrait augmenter dans une très large mesure le nombre des échantillons à analyser journallement sans qu'il puisse en résulter un encombrement ou un retard préjudiciable aux intérêts de l'industrie.

L'administration des douanes a, de même, créé dans nos principaux ports des laboratoires destinés spécialement à l'analyse des sucres exotiques et des sucres de betterave

étrangers. Ces laboratoires sont situés à Marseille, Nantes Bordeaux, le Havre et Dunkerque.

Le personnel scientifique de chacun des laboratoires de Marseille, Nantes et Bordeaux se compose d'un chimiste en chef et d'un chimiste adjoint. Au Havre et à Dunkerque, un chimiste en chef suffit à assurer le service.

Le service tout entier est centralisé entre les mains de M. V. de Luynes, professeur au Conservatoire des arts et métiers, qui, en même temps, est chargé de la direction du laboratoire central installé à Paris par l'administration des douanes.

Ce laboratoire central a pour mission non seulement d'analyser les sucres importés de l'étranger pour le travail des raffineries de Paris, mais encore de contrôler les analyses des laboratoires des ports et de rechercher la solution de toutes les questions scientifiques que soulève la pratique de ces analyses. Le personnel scientifique de ce laboratoire se compose de trois chimistes adjoints.

Le nombre des analyses exécutées dans ces divers laboratoires, pendant la campagne 1875-1876, s'élève à 5,525, soit, pour les administrations des contributions indirectes et des douanes réunies, un total de 17,025 analyses.

Enfin, au cas de désaccord entre les contribuables et l'Administration, les sucres sont soumis à l'appréciation des commissaires experts du gouvernement institués près le ministère de l'Agriculture et du Commerce. Ces sucres sont alors analysés à nouveau dans le laboratoire placé sous la direction de M. A. Riche, professeur à l'Ecole supérieure de pharmacie.

TARTRATE D'ANTIMOINE OU DE POTASSE

(TARTRE STIBIÉ OU ÉMÉTIQUE)

Syn. anglais, Tartrate of antimony and potassium, Tartar-emetie.
— allemand, Brechweinstein.

Le tartre stibié cristallise en octaèdres ou en tétraèdres demi-transparents, incolores, légèrement effervescents, inodores et d'une saveur nauséuse, styptique. Soumis à l'action de la chaleur, il noircit, se décompose et laisse un résidu d'antimoine métallique. Il est soluble dans 15 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante; mais il se dissout lentement, surtout quand il est en cristaux ou récemment pulvérisé. Il rougit fortement le papier de tournesol.

Le tartre stibié est souvent souillé de bitartrate de

potasse (crème de tartre). La présence de cette impureté peut être décelée en mêlant ensemble 8 parties d'acétate neutre de plomb, 15 parties d'acide acétique de densité 1,062 et 32 parties d'eau. La solution ainsi obtenue produit un précipité blanc, quand on la verse dans des solutions de crème de tartre, mais n'en produit pas dans les solutions de tartre stibié.

M. *Henry* dit que 1/200 de crème de tartre peut être ainsi reconnu dans l'émétique. Le précipité ne se produit qu'au bout d'un certain temps.

L'oxalate d'ammoniaque peut aussi être employé pour essayer la pureté de l'émétique ; en effet, ce dernier, lorsqu'il est pur, n'est pas précipité par l'oxalate d'ammoniaque.

L'absence de crème de tartre dans le tartre stibié peut être démontrée en précipitant complètement une solution de 2 grammes du sel par l'hydrogène sulfuré. Le poids du précipité ainsi obtenu, lavé et recueilli sur un filtre taré, doit être de 0^{sr},991.

L'acide antimonique se distingue de l'acide antimonieux, en ce qu'il ne donne pas de précipité avec la solution de sesquichlorure d'or, même en présence d'un excès de potasse et en ce qu'il forme avec le nitrate d'argent un précipité blanc complètement soluble dans l'ammoniaque.

Avec l'acide antimonieux le précipité par le même réactif est noir et tout à fait insoluble dans l'ammoniaque.

THÉ

Syn. anglais, Tea.
— allemand, Thee.

On emploie la feuille desséchée d'un arbrisseau cultivé en Chine et au Japon, le *Thea chinensis*, de la famille des Ternstræmiacées.

Ces feuilles sont longues de 5 à 8 centimètres, ovales, aiguës, à pétioles courts, et dentés plus ou moins finement sur leur contour à la partie supérieure. Récoltées par les Chinois, elles subissent diverses préparations avant d'être livrées au commerce, torrifiées et enroulées. On leur donne le nom de *thé vert* lorsqu'elles ont été torrifiées directement, et celui de *thé noir* quand elles ont subi auparavant une sorte de fermentation. Les sortes commerciales qui se rangent sous ces deux dénominations sont fort nombreuses ; voici les plus importantes.

1^o *Thés verts*. — Ils ont une teinte verte plus ou moins claire, quelquefois bleuâtre. Les feuilles sont roulées dans le sens de leur longueur généralement, et quelquefois

mises en boules plus ou moins fines. Elles fournissent une infusion jaune clair qui réduit les sels d'argent.

Les sortes les plus estimées sont, d'après M. *Planchon* (*Drogues simples d'origine végétale*):

Le *thé Hyson* ou *Hayswen*, formé de feuilles de la première récolte, roulées en longueur.

Le *Shoulang*, qui ne se distingue du précédent que par l'arome qu'on lui a donné artificiellement au moyen de l'*Oléa fragrans*.

Le *thé poudre à canon* ou *perlé* (*gun powder*), formé de feuilles de la première et de la deuxième récolte, roulées en petites boules.

Le *thé impérial* qui est formé de feuilles plus âgées, en plus grosses boules.

La qualité inférieure *Tonkay* ou *Tunkay* est formé de feuilles de la troisième récolte, mal roulées et jaunâtres.

2° *Thés noirs*. — Caractérisés par leur teinte brun sombre et par la coloration foncée qu'elles donnent à leur infusion. Celle-ci ne jouit pas de la propriété de réduire les sels d'argent. Lorsque les feuilles sont encore jeunes, leur face inférieure est couverte d'un duvet blanc argenté qui tranche sur la couleur noire de la face supérieure; les feuilles appartenant à la première récolte sont bien roulées en spirale dans le sens de la longueur.

Elles présentent des filets blanchâtres ou des taches blanches aux deux extrémités et donnent les *thés Pékoe* ou *Pékao*, qu'on désigne sous le nom de *Pékoé à pointes blanches* ou *orange Pékoé*.

Les feuilles larges, minces, concassées, roulées dans le sens de la longueur, mais sans duvet blanchâtre, forment le *thé Souchong*.

Les feuilles, courtes, d'un noir grisâtre qui paraissent être les premières feuilles ou les plus jeunes de la troisième récolte forment le *thé Congo*.

Enfin le *thé Bohea* ou *Bouy* est celui qui est formé des feuilles les plus âgées de cette dernière récolte; les feuilles sont assez variées dans leur aspect, d'une couleur brunâtre plus ou moins claire.

On désigne aussi en Angleterre sous le nom de *thé Caper* (*Caper tea*) une variété de thé qui est aggloméré en petites masses lustrées avec de la gomme ou de l'amidon, et souvent avec du graphite. Ce produit qui vient de Canton est toujours falsifié et par suite peu estimé.

Falsifications du thé. — M. *Alfred H. Allen* (qui a fourni au *Chemical News* de si remarquables articles sur la *Chimie appliquée à la reconnaissance des falsifications*) divise les falsifications du thé en quatre catégories.

1° Addition de matières minérales employées dans le but d'augmenter le poids ou le volume ;

2° Addition de matières organiques dans le but d'augmenter le poids ou le volume ;

3° Addition de substances employées pour lui communiquer une force factice ;

4° Matières colorantes.

M. Allen donne le tableau suivant pour la recherche de ces falsifications (voir *Chemical News* n° 1751 et suivants).

1° *Substances minérales ajoutées dans le but d'augmenter le poids ou le volume.*

Le meilleur moyen pour reconnaître une substance magnétique consiste à placer un poids connu de thé (10 grammes par exemple) sur une feuille de papier glacé. On applique à la face inférieure du papier un aimant qu'on fait mouvoir latéralement en maintenant ses pôles en contact avec le papier : on sépare ainsi rapidement du thé toute substance magnétique. On fait mouvoir l'aimant jusqu'à ce qu'il ne se sépare plus rien. On fait alors bouillir pendant quelques minutes la substance avec de l'eau pour séparer les particules organiques qui y adhèrent, et on décante l'eau. On pèse le résidu et on l'examine au microscope comme objet opaque. S'il est formé d'oxyde ou de titanate de fer, on verra probablement une facette cristalline et l'ensemble de la matière aura une couleur noir de jais. Quelquefois, quoique très rarement, on y trouve du fer métallique : on le distingue par l'action de l'acide nitrique de concentration ordinaire (densité 1,2) qui le dissout avec production de fumées rouges. On reconnaît aussi le fer métallique à sa propriété de précipiter le cuivre métallique lorsqu'on le chauffe avec une solution acidulée de sulfate de cuivre. La pesée de la substance extraite à l'aide de l'aimant est beaucoup plus exacte que le dosage du fer existant dans le thé. Le thé contient naturellement une petite quantité de fer à l'état de *phosphate*, mais sa proportion ne monte qu'à 3 p. 100 du poids de la cendre (calculé comme fer), ou à environ 0,16 p. 100 du poids total du thé. Ce fer phosphaté n'est pas attiré par l'aimant ; l'emploi de ce dernier à de plus l'avantage d'extraire le fer étranger sous la forme où il existe naturellement.

Les thés *caper* sont très fréquemment falsifiés avec des substances magnétiques, quelquefois même dans la proportion de 7 à 8 p. 100. Beaucoup de commerçants emploient habituellement l'aimant, dont l'usage est bien connu dans le commerce.

On évalue facilement la proportion des *matières siliceuses*. On commence par calciner deux ou trois grammes de thé

dans une capsule de platine jusqu'à disparition de la matière organique, puis on pèse la cendre. La proportion de cendre indique immédiatement la présence ou l'absence de matières siliceuses étrangères, pourvu toutefois qu'il ne s'y trouve pas de substance magnétique. La cendre du thé pur varie de 5,24 à 6,00 p. 100.

Cependant quelques thés verts (notamment des *gun powder*, *thé poudre à canon*) fournissent quelquefois près de 8 p. 100 de cendres, étant donné l'emploi de la stéatite dans leur préparation.

Pour doser la proportion de silice étrangère, on met à bouillir la cendre avec de l'eau et on filtre le liquide. (La proportion de cendre soluble est un moyen précieux pour reconnaître la présence des feuilles épuisées.) On enlève le résidu du filtre ou on calcine ce dernier et on fait bouillir le résidu avec de l'acide chlorhydrique concentré. La silice étrangère, composée de particules de quartz et de silicates insolubles, reste indissoutes; on la recueille sur un filtre, on la lave, on la calcine et on la pèse. Les thés *caper* sont la sorte la plus fréquemment falsifiée avec des matières siliceuses, dont la proportion atteint quelquefois jusqu'à 15 ou 20 p. 100.

Souvent la silice existe sous forme de fragments de quartz d'une dimension assez sensible. Les commerçants connaissent parfaitement cette fraude, et les espèces de thé les plus sujettes à cette fraude; ils savent également que si la silice s'y rencontre, ils trouveront du sable, etc., au fond du vase dans lequel on fera infuser le thé.

Si on le désire on peut doser le fer dans la solution chlorhydrique par l'une des méthodes volumétriques (voir *Fer*).

2° *Matières organiques employées dans le but d'augmenter le poids ou le volume.* — Ce sont les feuilles de thé épuisées et les feuilles provenant d'autres plantes (prunellier, frêne, sureau, saule, laurier, fraisier, rosier, peuplier, etc.). Les méthodes chimiques pour reconnaître ces fraudes sont exposées plus loin; mais, dans ce dernier cas, on peut aussi vérifier les caractères botaniques de la feuille qui sont suffisamment définis pour nous permettre d'avoir une opinion, indépendamment des résultats de l'analyse.

Les feuilles de thé épuisées sont des feuilles ayant déjà été infusées dans l'eau puis séchées de nouveau avec ou sans addition de gomme ou d'amidon.

Il est évident que l'infusion des feuilles de thé dans l'eau a pour effet d'extraire la plus grande partie des principes solubles du thé et que les feuilles séchées de nouveau auront une composition très différente de celle du thé non falsifié.

Les deux principales substances dominantes que l'on extrait du thé par l'eau chaude sont le *tannin* et la *gomme*; il se dissout également une proportion plus ou moins grande de matière colorante, des sels solubles, de la *théine*, etc.

Tannin. — Parmi les principes solubles, le tannin est de beaucoup le plus important et le plus constant. Jusqu'à une époque encore peu éloignée, les méthodes de dosage du tannin étaient loin d'être satisfaisantes, la totalité de l'extrait soluble, après élimination de la gomme, ayant été appelée quelquefois tannin.

La différence qui existe entre le thé noir et le thé vert provient de la méthode employée dans sa fabrication. Pour obtenir le thé noir, on fait subir aux feuilles une espèce de fermentation pendant laquelle une partie du tannin s'altère, en même temps qu'il y a formation d'une matière insoluble de couleur foncée. Le thé noir contient par conséquent plus de matières insolubles et moins de tannin que le thé vert; mais la proportion de ces deux constituantes est assez constante. Par suite de la fermentation, le tannin qui reste subit une curieuse transformation, car tandis que la teinture de thé vert précipite le perchlorure de fer en noir bleuâtre, la teinture de thé noir communique au fer une couleur verte, exactement comme le cachou. Si on ajoute à l'un quelconque des précipités un excès d'ammoniaque, il se forme un produit soluble d'oxydation de couleur bleu foncé.

Dosage du tannin. — Parmi les différents procédés qui ont été proposés, M. Allen donne le suivant :

On dissout 5 grammes d'acétate de plomb dans l'eau, puis on le dilue de manière à obtenir 1 litre de solution : on laisse reposer cette dernière, puis on la filtre. On prépare une liqueur témoin en dissolvant 5 milligrammes de ferrocyanure de potassium pur dans 5 centimètres cubes d'eau et additionnée d'un égal volume d'ammoniaque concentrée. Une goutte de cette solution permet de découvrir 1 milligramme de tannin, ou bien 1 milligramme en dissolution dans 100 centimètres cubes d'eau. Pour titrer la solution plombique, on en prend 10 centimètres cubes que l'on étend de 100 centimètres cubes environ d'eau bouillante; ensuite on y ajoute au moyen d'une burette graduée une solution de 1 gramme de *tannin pur* dans 100 centimètres cubes d'eau.

Quand on a versé 10 centimètres cubes de cette dernière solution on enlève environ 1 centimètre cube du liquide au moyen d'une pipette et on passe à travers un petit filtre disposé de telle sorte que les gouttes tombent sur la liqueur témoin déposée çà et là sur une plaque de porcelaine. Si l'on n'obtient pas une coloration rose, on ajoute de nouveau une petite quantité de la solution de tannin et on réitère la filtra-

ion précédente et l'essai au moyen de la liqueur témoin jusqu'à ce que l'on ait obtenu ainsi, par tâtonnements, la coloration rose.

L'opération terminée, on procède à un nouveau titrage ; mais cette fois on peut ajouter du premier coup presque toute la quantité de solution tannique nécessaire. Il est indispensable de se servir du tannin le plus pur, sans quoi l'on serait exposé à commettre des erreurs importantes.

On emploie exactement le même procédé pour doser le tannin dans le thé. On prépare la solution en faisant bouillir pendant une demi-heure dans 80 centimètres cubes d'eau 2 grammes de l'échantillon de thé finement pulvérisé. On passe la décoction à travers de la mousseline serrée, et on remet à bouillir pendant une heure les feuilles de thé dans la même quantité d'eau. On répète cette opération jusqu'à ce que toute la matière colorante soit enlevée. On réunit les infusions après avoir filtré pour enlever les particules solides qui auraient pu traverser la mousseline et on complète par addition le volume de 250 centimètres cubes.

On remplit la burette avec cette solution ainsi diluée, et le reste de l'opération n'exige plus que quelques minutes.

Si les solutions sont faites au titre indiqué, 10 centimètres cubes de la liqueur plombique seront précipités par 10 milligrammes environ d'acide tannique pur et par conséquent l'infusion de thé employée contiendra 0^{gr},01 de tannin. Si on a bien tenu compte de tous les poids et volumes mentionnés précédemment, 125 divisé par le nombre de centimètres cubes de l'infusion de thé employée représentera la quantité de tannin contenue dans 100 parties de l'échantillon.

Souvent, après avoir été infusées, les feuilles de thé retiennent une sensible quantité de tannin qui varie de 1 à 4 p. 100. La quantité normale est environ 3 p. 100 en admettant que les feuilles de thé contiennent 10 p. 100 de tannin avant d'avoir été épuisées, et 2 p. 100 après le traitement par l'eau chaude, l'étendue de la fraude sera indiquée par l'équation suivante, dans laquelle E représente la quantité p. 100 de feuilles épuisées et T la quantité p. 100 de tannin trouvé.

$$E = \frac{(10 - T) 100}{8} .$$

Matières insolubles. — Lorsqu'on fait bouillir le thé tel qu'il se trouve dans le commerce avec de l'eau et à différentes reprises jusqu'à ce qu'il ne communique plus de coloration au liquide, on trouve que les feuilles qui restent comme résidu, lorsqu'elles ont subi une dessiccation complète, ne pèsent plus que 50 p. 100 du poids primitif, si l'on

opère sur du thé vert, et 60 p. 100 si c'est sur du thé noir. Un grand nombre d'analyses ont montré que cette proportion de matières insolubles est très constante, même dans les thés de qualité très différente. Dans les grabeaux ou thé brisé, la matière insoluble est en moindre quantité que dans le thé entier et la proportion plus constante. C'est pourquoi en dosant les matières insolubles dans le thé, on doit toujours opérer sur du thé préalablement contusé, et cela d'une façon très commode en desséchant le résidu de l'infusion à la température de 100° jusqu'à ce que le poids reste fixé. Lorsqu'on répète l'opération sur du même thé, les résultats concordent d'une manière presque conforme au résultat précédent n'offrant que rarement une différence 0,5 p. 100.

Le dosage des matières insolubles est d'une grande importance pour s'assurer de la présence ou de l'absence des feuilles épuisées. La proportion de matières insolubles contenues dans les feuilles de thé noir préalablement infusées varie entre 72 et 78 p. 100.

Gomme. — On en détermine la proportion en faisant évaporer presque à consistance d'extrait une décoction aqueuse de thé, puis en traitant le résidu par l'alcool méthylique. On filtre et on lave le résidu avec une nouvelle quantité de cet alcool, on enlève ensuite la gomme du filtre en lavant ce dernier avec de l'eau chaude, et on fait évaporer la solution à 100°. On pèse le résidu, on le calcine et on le pèse de nouveau. La perte de poids indique la proportion de gomme. Si on ne calcine pas, le résultat obtenu est trop élevé, car on a le poids de la gomme augmenté de celui des matières minérales.

Cendre soluble. — On la dose en faisant évaporer la solution aqueuse de la cendre et en calcinant légèrement le résidu qui doit être refroidi sous une cloche à dessiccation en présence du chlorure de calcium ou de la chaux vive. La proportion atteint près de 5 p. 100, tandis que les feuilles épuisées ne donnent pas une proportion supérieure à 0,52 p. 100. La quantité de cendre soluble dans l'eau est par conséquent une indication précieuse de la présence de feuilles épuisées ou de feuilles étrangères.

3° *Substances employées dans le but de communiquer au thé une force artificielle.* — Ce sont des substances étrangères renfermant du tannin, comme le cachou, du faux thé ou *lie tea*, des sels de fer solubles et peut-être des carbonates alcalins.

Substances étrangères renfermant du tannin. — Lorsqu'elles se trouvent en excès dans le thé, on le reconnaît à la forte proportion anormale de tannin. Les infusions concentrées de thés authentiques, à l'exception de quelques sortes de l'Inde,

sont très claires et ne deviennent pas boueuses en se refroidissant. Le thé falsifié avec le cachou donne une infusion qui se trouble rapidement par le refroidissement. On peut souvent à l'aide du microscope reconnaître le cachou à sa structure et à la présence de cristaux aciculaires. On peut déceler la présence du cachou par l'essai suivant, lequel d'après M. Allen présente assez de certitude : on fait infuser dans 100 centimètres cubes d'eau 1 gramme de thé authentique et 8 grammes de thé suspect dans la même quantité d'eau, on sépare les feuilles par filtration et on précipite les infusions bouillantes par un léger excès d'acétate neutre de plomb. Les solutions filtrées présentent les différences caractéristiques suivantes. Lorsqu'on traite environ 20 centimètres cubes de la solution de thé pur par quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent (il faut éviter un excès) et qu'on chauffe avec précaution, il ne se forme qu'un très léger trouble ou précipité grisâtre d'argent réduit : tandis que le même thé contenant 2 p. 100 de cachou (ajouté à dessein) donne un abondant précipité brunâtre et le liquide acquiert une teinte distinctement jaunâtre. Quand la proportion de cachou est un peu plus forte, la liqueur, séparée du précipité de plomb par filtration, se colore en vert par l'addition d'une goutte de perchlorure de fer ; la solution de thé pur ne donne qu'une légère coloration rougeâtre. En laissant reposer ce liquide, le thé falsifié donne un précipité grisâtre ou vert olive. Tandis que l'infusion de thé pur ne subit aucun changement.

Le *lie tea* ou faux thé est formé de débris de thé ou d'autres feuilles étrangères mélangées d'argile, de sable, de minerai de fer, etc., réunis en masses irrégulières à l'aide de gomme ou d'amidon. Cette sorte est fabriquée probablement avec des balayures ou des grabeaux de thé, et, s'il en est ainsi, sa composition doit varier selon les circonstances. Lorsqu'on le jette dans de l'eau chaude, il se désagrège et se réduit en poudre à cause de la dissolution de la gomme ou de l'amidon qui servait à relier entre elles les autres substances. On peut employer l'iode comme réactif de l'amidon après avoir acidulé le liquide avec de l'acide sulfurique et décoloré avec le permanganate de potasse, la proportion de cendre de *lie tea* monte souvent jusqu'à 30 ou 40 p. 100.

Le *caper tea* ou *thé caper* est le nom donné au thé aggloméré en petites masses lustrées avec de la gomme ou de l'amidon ; on les glace souvent avec du graphite. Le *caper tea* provenant du district de Canton est toujours falsifié avec du sable, ou des substances magnétiques et souvent avec des astringents et des feuilles étrangères. La partie insoluble dans ce thé est habituellement en beaucoup moindre

proportion que dans le véritable thé : la proportion de gomme atteint souvent 15 à 20 p. 100.

On additionné quelquefois le thé de *sels de fer solubles* pour lui donner une apparence de force par suite de la formation d'un tannate de fer de couleur foncée. On peut les reconnaître en agitant les feuilles pulvérisées avec de l'acide acétique froid et dilué : on décante ou on filtre, puis on traite le liquide par le ferrocyanure de potassium.

4° *Substances ajoutées au thé pour en relever l'aspect.* — On a quelquefois employé en grande proportion des matières colorantes pour transformer le thé noir de qualité inférieure en thé vert de première qualité. Ce cas excepté, où il y a fraude directe de la part du vendeur en donnant au thé une valeur fictive, il est douteux que la coloration artificielle du thé puisse être considérée comme une falsification, quand elle n'augmente pas le poids d'une façon appréciable et n'est pas nuisible à la santé.

Si on examine ce thé au microscope, on peut souvent reconnaître immédiatement la nature des substances employées dans la coloration. Lorsqu'on traite par de l'eau chaude un thé coloré, les substances colorantes se détachent et les petites particules qui s'élèvent à la surface peuvent être placées sur une lame de verre et immédiatement examinées au microscope, tandis que la plus grande partie de la matière colorante se dépose par le repos du liquide filtré. Ce dépôt à souvent une coloration verdâtre due à la présence du bleu de Prusse ou de l'indigo. Ce dernier produit est détruit par la calcination avec production de vapeurs violettes ; mais le meilleur moyen pour le reconnaître est de l'examiner au microscope. Pour la matière colorante minérale (bleu de Prusse), on la sépare en chauffant le thé avec un alcali caustique (la potasse), on filtre, on acidifie fortement la liqueur filtrée avec de l'acide chlorhydrique ; on filtre de nouveau, s'il est nécessaire, et on recherche dans la liqueur le ferrocyanure formé. Celui-ci, traité par le perchlorure de fer, régénérera le bleu de Prusse.

Lorsqu'on traite le dépôt par un alcali, il brunit toujours ; mais ce changement de coloration ne doit pas être considéré comme une preuve de la présence du bleu de Prusse. On traite par l'acide chlorhydrique le résidu laissé après le traitement par l'alcali caustique, puis la partie insoluble est lavée, calcinée et fondue avec un carbonate alcalin. Dans le produit, la silice est séparée par solution dans l'acide chlorhydrique, évaporation à siccité et redissolution dans l'acide faible. La liqueur filtrée est précipitée par l'ammoniaque et l'oxalate d'ammoniaque, enfin le liquide séparé par filtration de ce précipité est essayé par le phosphate de soude pour

voir s'il contient de la magnésie. On trouve ainsi la *stéatite* ou autre silicate de magnésie dont l'addition rend le thé onctueux au toucher.

L'*arsénite de cuivre* (vert de Scheele) et le *jaune de chrome* (chromate de plomb) ont été aussi employés, dit-on, comme matière colorante. Le premier de ces produits éminemment toxiques serait mis en évidence en chauffant le thé suspect dans un tube avec du cyanure de potassium et du charbon. Il donnerait un anneau brillant d'arsenic métallique. Chauffé avec de l'acétate de potasse, il fournirait de l'oxyde de cacodyle bien reconnaissable à son odeur fétide et alliagée.

Pour retrouver le chromate de plomb, on traite le thé par de l'acide nitrique, et après quelques heures de contact, on décante, et on évapore à siccité. Le résidu de cette évaporation est repris par l'eau distillée, puis traité par l'iode de potassium; il donne un précipité jaune caractéristique d'iode de plomb.

5° *Eau*. — La proportion d'eau que contient généralement le thé du commerce est d'environ 6 à 8 p. 100 en poids. La plus faible proportion trouvée est de 4,94 p. 100 et la plus forte de 10 p. 100 environ.

6° *Théine*. — La proportion très variable de cette substance dans le thé empêche que son dosage soit d'une grande valeur pour reconnaître une fraude. M. Allen propose la méthode suivante pour extraire la *théine*.

On pulvérise finement le thé et on en fait une pâte avec de la chaux éteinte et de l'eau, puis on laisse reposer le tout pendant quelques heures en agitant de temps en temps. On dessèche ensuite le mélange dans une étuve à 100°, puis on le traite à différentes reprises par la benzine bouillante dans un appareil permettant la condensation de la vapeur, jusqu'à ce qu'on ait enlevé le plus de matière colorante possible. On filtre le liquide, et on chasse benzine par distillation. On fait bouillir avec de l'eau le résidu formé par la théine impure, et on filtre la solution pendant qu'elle est encore chaude. En faisant évaporer la solution aqueuse, la théine se dépose en longs cristaux soyeux souvent groupés en houppes.

Cette méthode cependant est sans valeur pour déterminer la proportion de la théine dans le thé parce qu'il s'en décompose une certaine quantité par la chaux.

M. *Liventhal*, a donné le procédé suivant pour l'extraction de la théine.

On traite le thé pulvérisé par trois fois son poids de chloroforme bouillant. On laisse refroidir, puis on filtre et on lave le résidu jusqu'à ce que le chloroforme passe incolore. On le distille de nouveau, on traite le résidu par l'eau

bouillante et en faisant évaporer la solution, on obtient la théine cristallisée. Certaines sortes de thé sont surtout sujettes à des falsifications spéciales ; par conséquent les essais dépendent nécessairement de la nature de l'échantillon. Les falsifications par les substances siliceuses et magnétiques sont presque exclusivement spéciales aux thés *caper*, *lie* et *poudre à canon*, et aux mélanges qui en contiennent. Les astringents étrangers se trouvent souvent dans les sortes ci-dessous et parfois aussi dans le thé noir ordinaire. Les feuilles épuisées sont transformées en thés *caper* et *poudre à canon* ; on les mélange aussi au thé ordinaire. Les feuilles étrangères se rencontrent dans toutes les sortes de thé. Le thé noir est quelquefois coloré et vendu comme *thé poudre à canon*. La plus forte proportion de théine trouvée jusqu'ici est 6,21 p. 100 et la plus faible 1,9 p. 100 ; mais les sortes de thé commun contiennent souvent autant de théine que les qualités supérieures.

La plus forte proportion de tannin trouvée par *Allen*, dans le thé *Hyson* et le thé poudre à canon mélangé était 19,2 p. 100 ; la plus faible trouvée par *Bell* (*Souchong* de qualité supérieure) est 9,5 p. 100.

La moyenne de cinq dosages de matières insolubles dans le thé noir, a donné à *Bell* une proportion de 58,77 p. 100 et la moyenne de treize essais 49 p. 100.

Les proportions suivantes de cendre ont été obtenues : moyenne de sept essais (*Wanklyn*) 5,75 p. 100 ; — de neuf essais (*Wilson*), 5,66 p. 100 ; — de vingt-quatre essais (*Wigner*), 5,66 p. 100 ; — de 20 essais (*Allen*), 5,75 p. 100.

TISSUS

Syn. anglais, Linen.

— allemand, Gespinnste.

Les tissus de lin sont souvent mélangés de coton, *M. Kindt* a proposé, pour distinguer ces deux substances l'une de l'autre, une méthode basée sur la propriété que possède l'acide sulfurique concentré de dissoudre la cellulose du coton plus rapidement que celle du lin.

Voici la manière de procéder :

On fait d'abord bouillir dans de l'eau un fragment de tissu pour le ramollir, puis on le sèche et on le coupe en deux parties égales que l'on pèse. On en plonge une partie pendant deux minutes dans l'acide sulfurique concentré. On fait de nouveau bouillir dans l'eau le tissu qui est devenu transparent pour enlever la matière gommeuse

produite. On peut hâter l'opération en malaxant l'étoffe entre les doigts ; enfin pour débarrasser le tissu de l'acide, on le traite par une solution alcaline faible, puis avec de l'eau pure, après quoi on le sèche.

Par ce moyen on a dissous les fibres du coton et on en peut immédiatement déterminer la proportion en poids qui existe entre cette portion d'étoffe et celle qui n'a pas été soumise à l'action de l'acide sulfurique.

Si l'on avait laissé le tissu trop longtemps dans l'acide, le lin aurait été à son tour attaqué. Si l'étoffe ne contenait pas de coton, la corrosion aurait été uniforme, tandis que dans le cas contraire, le coton étant d'abord attaqué et converti en matière gommeuse, le lin reste blanc et opaque.

On peut aussi employer une solution concentrée de potasse caustique : pour cela on fait bouillir pendant deux minutes dans une solution concentrée de potasse caustique le tissu à examiner, puis on le sèche entre des plis de papier buvard. Par ce moyen les fibres de lin ont pris une teinte jaune foncé, alors que celles de coton sont restées blanches ou n'ont pris qu'une légère teinte jaune.

La présence du coton dans un tissu peut également être décelée à l'aide du microscope. Les fibres du lin sont formées de tubes transparents, cylindriques, présentant de nombreuses rides dans le sens de la longueur, tandis que les fibres du coton sont constituées par des tubes plats et tortillés sur eux-mêmes. Leurs cavités sont très grandes relativement à l'épaisseur de leurs membranes.

Distinction entre le coton et la laine. — Pour distinguer le coton de la laine, on fait bouillir environ 6 centimètres carrés de tissu dans une solution de soude caustique. Toute la laine est dissoute, tandis que les fibres du coton ont été à peine attaquées. Si on a compté préalablement les fils, on peut ainsi en estimer leur proportion relative.

Distinction du coton, de la laine et de la soie. — Si le tissu contient ces trois matières textiles, on distingue le coton de la soie et de la laine au moyen du chlore : car si l'on expose le tissu à l'action de ce gaz, la laine ou la soie deviennent jaunes, tandis que le coton reste blanc.

Le coton peut être aussi très facilement distingué de la laine et de la soie, en réduisant en charpie le tissu suspect et en brûlant les fils. Les fils de laine et de soie ainsi soumis à l'action de la flamme se rident, brûlent avec difficulté et avec une odeur caractéristique, tandis que les fils de coton brûlent rapidement, ne dégagent pas d'odeur et ne laissent pas de charbon.

VANILLE

Syn. anglais, Vanilla.

— allemand, Vanille.

La vanille est le fruit capsulaire du genre *Vanilla* (Orchidées), plantes sarmenteuses et grimpantes, originaires du Mexique et transportées à l'île Maurice, puis, en 1817, à la Réunion, colonie française. La culture y a si bien réussi qu'en 1871 cette île a exporté 39,202 livres de vanille. On cultive également la vanille sur une grande échelle à Java. En Europe même, la culture de la vanille réussit bien dans les serres ; elle y produit des fruits qui ne le cèdent en rien à ceux du Mexique pour la grandeur et l'arome.

La vanille la plus estimée est produite par la *Vanilla sativa* : c'est la *vanille lec* ou *légitime*.

Elle se présente sous la forme de gousses charnues, flexibles, cylindriques, longues de 10 à 20 centimètres, et épaisses de 7 à 9 millimètres, atténuées vers chacune de leurs extrémités, et recourbées en *croisse* au niveau de l'extrémité qui porte la pédoncule. Leur surface est ridée longitudinalement, noire, luisante et souvent recouverte de petits cristaux aciculaires, incolores, qui lui ont fait donner le nom de *vanille givrée*.

La gousse s'ouvre longitudinalement en deux valves inégales recouvertes d'une multitude de petites graines noires, dures, luisantes, imprégnées d'une matière onctueuse et aromatique.

La vanille la plus estimée est celle du Mexique ; celles de Bourbon et de Java sont vendues à un prix moins élevé. Bien que ces dernières contiennent plus de vanilline, elles sont moins aromatiques, ce qui est dû à la présence d'une huile jaune à odeur infecte. Cette huile se trouve en proportion moins considérable dans la vanille du Mexique.

Il ne faut pas confondre avec la vanille le *Vanillon* (*Vanilla pompona*). Ce dernier se trouve en gousses beaucoup plus courtes, plus grosses, moins aromatiques et visqueuses.

La majeure partie de la vanille est amenée sur le marché européen par la France qui en a importé, en 1871, 29,914 kilogrammes, et en 1872, 26,587 kilogrammes.

Le principe actif de la vanille est la *vanilline*, découverte par *Gobley*. Elle se trouve à l'intérieur et à la surface du fruit sous forme de cristaux aciculaires qui fondent à 81°, sont solubles dans l'alcool et l'éther, la benzine, l'acide acétique, moins dans l'eau chaude, et très peu dans l'eau froide. La meilleure vanille fournit en moyenne 2 p. 100 de vanilline.

En 1874, MM. *Tiemann* et *Harmann* ont préparé artificiellement la *vanilline* à Berlin, par l'oxydation de la *Coni-férine*, substance trouvée dans l'aubier des pins.

Tout récemment, MM. *Jannash* et *Rump*, de Hanovre, ont retiré la vanilline du benjoin de Siam, en traitant par l'éther les eaux mères ayant servi à la préparation de l'acide benzoïque.

Leutner a trouvé en outre dans la vanille : 11,8 p. 100 de matières grasses et cireuses, 4 p. 100 de résine, et 16,6 p. 120 de sucre et de gomme. L'incinération lui a donné 4,6 p. 100 de cendres.

La vanille est quelquefois employée en médecine, mais c'est surtout dans la parfumerie, la fabrication des chocolats, des liqueurs de table, pâtisseries et bonbons qu'on en fait le plus grand usage.

La vanille est l'objet de falsifications fréquentes à cause de son prix élevé. On a vendu, surtout aux commerçants de la campagne, des gousses de vanille épuisées par l'alcool, et enduites de mélasse additionnée d'un peu de baume du Pérou.

On a givré aussi des vanilles de qualité inférieure en les roulant dans l'acide benzoïque. Cette fraude est assez facile à reconnaître avec un peu d'attention; les cristaux d'acide benzoïque sont larges, aplatis sur la gousse au lieu d'être, comme la vanilline, sous la forme de petites aiguilles courtes, perpendiculaires à la surface de la gousse.

La vanille de bonne qualité étant récoltée un peu avant sa maturité complète doit présenter ses deux valves entièrement adhérentes et sa cosse intacte, de la même couleur que le reste de la gousse.

Pour s'assurer de la valeur réelle d'un échantillon de vanille, on peut y doser la vanilline en suivant la marche indiquée par MM. *Tiemann* et *Harmann*.

On traite 50 à 50 grammes de vanille coupée par fragments par 1 litre d'éther; le tout placé dans un flacon bouché à l'émeri est agité, puis abandonné au repos cinq à huit heures. On renouvelle cette opération sur la même vanille à deux reprises successives, puis on lave le résidu sur un filtre au moyen de l'éther. Les trois solutions éthérées, réunies, sont distillées jusqu'à réduction à 150 ou 200 centimètres cubes. On y ajoute 200 centimètres cubes d'un mélange à parties égales d'eau et d'une solution saturée de bisulfite de soude. On agite dix à quinze minutes, et, après repos, on sépare les deux couches au moyen d'un entonnoir à robinet. On traite de nouveau et de la même façon la couche éthérée par 100 centimètres cubes d'un semblable mélange d'eau et de solution de bisulfite de soude. On réunit

ensuite les liqueurs aqueuses, on les purifie par agitation avec un mélange de 200 centimètres cubes d'éther pur, puis on les décompose par un léger excès d'acide sulfurique (5 p. d'acide pour 5 d'eau en volume), dans un appareil propre à recueillir l'acide sulfureux qu'on reçoit dans une solution de carbonate de soude pour reformer le bisulfite. On se débarrasse du gaz qui peut rester au moyen d'un courant de vapeur d'eau. On reprend le liquide au moyen de 500 grammes d'éther à trois reprises différentes. On réunit les solutions éthérées, on les distille de façon à les réduire à 15 ou 20 centimètres cubes, puis on évapore sur un verre de montre au-dessus d'un bain d'acide sulfurique. Le vanilline cristallise et on la pèse.

VERMILLON

Syn. anglais, Vermillon.

— allemand, Zinnober.

Le cinabre ou vermillon est une combinaison de soufre et de mercure. Le cinabre se rencontre en masses amorphes de dimensions variables, d'une couleur rouge pourpre et formées d'aiguilles agglomérées. Sa densité est 10,218. Le cinabre pulvérisé forme la belle matière colorante rouge appelée vermillon.

Le vermillon est souvent mélangé frauduleusement de *minium* de *peroxyde de fer*, de *brique pilée* et de *sulfure d'arsenic*.

On arrive facilement à reconnaître la présence du minium, du peroxyde de fer et de la brique pilée, car le vermillon est volatilisable par la chaleur. Pour cela il suffit de placer une petite quantité du vermillon à essayer dans une cuiller de fer très propre et de le chauffer. Le vermillon se volatilise rapidement tandis que le minium, la brique pilée et le peroxyde de fer n'étant pas volatils restent comme résidu. La différence de poids avant et après l'essai indiquent immédiatement le poids du cinabre, et par conséquent la proportion des substances qui ont été mélangées au cinabre.

S'il s'y trouve du sulfure d'arsenic ou réalgar, on en reconnaît la présence en projetant un peu du vermillon à essayer sur des charbons incandescents; aussitôt l'odeur caractéristique d'ail, indice de la présence de l'arsenic, devient perceptible. L'odeur alliagée se développe mieux en mélangeant un peu de vermillon avec du carbonate de soude, et en chauffant le mélange sur un charbon à l'aide du chalumeau. On peut aussi reconnaître la présence du

sulfure d'arsenic en faisant bouillir une certaine quantité de vermillon avec de la potasse caustique; on filtre, on sursature la liqueur filtrée par l'acide nitrique, puis on fait passer un courant lent d'hydrogène sulfuré à travers la solution qui précipitera l'arsenic à l'état de sulfure jaune.

Après avoir reconnu la présence de l'arsenic, on peut en déterminer la proportion de la manière suivante: On prend un poids donné de vermillon très finement pulvérisé, on le place dans un flacon, et on le traite par l'eau régale jusqu'à ce que le soufre qui se sépare s'agglomère en masses d'un jaune pur; on ajoute de temps en temps de nouvelles quantités d'eau régale pour rendre la décomposition complète. On filtre la solution et on la sursature par l'ammoniaque; on ajoute alors un excès de sulphydrate d'ammoniaque, on ne ferme pas complètement le flacon et on laisse digérer le tout dans un lieu chaud pendant dix à douze heures. Lorsque le flacon est complètement refroidi, on sépare par filtration le sulfure de mercure insoluble, et la liqueur filtrée qui contient le sulfure d'arsenic est diluée avec une grande quantité d'eau acidifiée par un peu d'acide chlorhydrique ou d'acide acétique jusqu'à légère réaction acide, puis on laisse digérer le tout à une douce chaleur jusqu'à ce que toute odeur d'hydrogène sulfuré ait disparu. Le sulfure d'arsenic qui était en dissolution sera alors complètement précipité; on le recueille sur un filtre taré et on le pèse. Il est nécessaire cependant dans les analyses précises d'analyser le sulfure d'arsenic ainsi obtenu, car il est mélangé de soufre provenant de la décomposition du sulphydrate d'ammoniaque par l'acide employé. Pour reconnaître la présence du minium, on fait bouillir une certaine quantité de vermillon dans l'acide acétique qui dissoudra le plomb. Si on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers une partie de la solution filtrée, on obtiendra un précipité noir de sulfure de plomb, ou si en essayant une autre portion de la liqueur filtrée par l'iodure de potassium on obtient un précipité jaune, c'est un indice de la présence du plomb.

Pour déterminer la proportion du minium, on traite par l'acide chlorhydrique, le filtre et le précipité noir de sulfure de plomb produit dans la solution d'acide acétique; il se produit un dégagement d'hydrogène sulfuré. On ajoute de l'acide nitrique, et on fait évaporer le tout à siccité. On ajoute de l'acide sulfurique avec précaution sur la masse sèche, puis on élimine par la chaleur l'excès d'acide sulfurique; on pèse ensuite le sulfate de plomb qui reste.

152 de sulfate de plomb = 104 de plomb ou 344 de minium,

VERRE

Syn. anglais, Glass.
— allemand, Glas.

Le verre est le nom générique qu'on donne à la combinaison du silicate de potasse avec un ou plusieurs des silicates suivants : silicate de chaux, de magnésie, d'alumine, de baryte ou de fer.

Outre ces silicates, on y introduit plusieurs autres substances ; le verre dans lequel le silicate de chaux est remplacé par du silicate de plomb est appelé *Cristal*.

La densité du verre varie suivant les substances qui entrent dans sa composition.

Le *verre de Bohême* est un silicate double de potasse et de chaux ou d'alumine. Sa densité est 2,596 ; il est composé de :

Silice.	71,6
Chaux	10,0
Potasse.	11,0
Magnésie	2,5
Alumine	2,2
Oxyde de fer	5,9
Oxyde de manganèse	0,2

Le verre de Bohême est incolore, léger et grâce à la grande proportion de silice qu'il contient fond très difficilement ; à ce point de vue, il est préférable aux autres sortes de verre dans certaines opérations, telles que manipulations chimiques. Il est aussi le seul verre qui puisse être coloré en rouge : car, lorsqu'on essaye d'obtenir cette coloration avec d'autres verres, ceux-ci se ramollissent bien avant que l'oxyde métallique employé à les colorer en rouge ait été amené au point de fusion.

Les matières employées dans la fabrication du verre de Bohême sont, dit-on, dans les proportions suivantes :

Quartz (hyalin) chauffé au rouge, puis plongé dans l'eau froide et finement pulvérisé.	100 parties
Potasse perlasse purifiée et calcinée de première qualité.	50 à 60 parties
Chaux calcinée.	15 à 20 —
Acide arsénieux.	1/4 à 1/2 —
Nitre.	1 —

Le *crown-glass* est un silicate de potasse et de chaux principalement employé dans la fabrication des instruments

d'optique et aussi pour les verres à vitres de premier choix.

La densité du crown-glas est 2,487. Sa composition est la suivante :

Silice.	62,8
Chaux.	12,5
Potasse.	22,1
Alumine	2,6
	<hr/>
	100,0

Le crown-glass doit être parfaitement clair, incolore et exempt de stries et de bulles.

Voici les proportions des substances ci-dessus employées dans la fabrication du crown-glass de première qualité :

Potasse perlasse purifiée.	250
Sable fin	300
Chaux.	35

Le verre à vitres est en général un silicate double de soude et de chaux, la soude étant obtenue à l'aide d'un mélange de sulfate de soude et de chaux dans la proportion de trois parties du premier, et de une du second. Sa densité est 2,642, et sa composition est la suivante :

Silice	69,65
Chaux.	13,51
Soude.	15,22
Oxyde de fer	1,82

Les proportions des substances employées dans leur fabrication sont les suivantes :

Sable	100	parties
Sulfate de soude desséché	100	—
Charbon pulvérisé	8,5	—
Chaux éteinte	6	—
Débris de verre	de 20 à 100	

Le verre à glaces est un silicate de soude et de chaux.

Sa densité est en général de 2,488. Voici sa composition :

Silice	75,9
Chaux	3,8
Soude.	17,5
Alumine	2,8
	<hr/>
	100,0

Ce verre doit être très clair, transparent, sans stries, ni

bulles; on l'obtient en fondant ensemble les substances suivantes :

Sable blanc très fin	500 parties
Carbonate de soude sec.	100 —
Chaux éteinte	45 —
Débris de verre	500 —

Les proportions et les substances ci-dessus sont employées à la manufacture de glaces de Saint-Gobain.

Les substances suivantes entrent dans la composition du verre à glace anglais :

Sable fin	150	kilog.
Soude	100	—
Chaux	15	—
Manganèse	960	grammes.
Bleu de cobalt	90	—
Débris de verre de bonne qualité	150	kilog.

Le verre à *bouteilles* contient un peu de potasse ou de soude, mais la proportion de chaux, d'alumine et d'oxyde de fer est considérable; il s'y trouve aussi un peu de manganèse, sa densité est 2,652. Voici sa composition :

Silice.	55,55
Chaux.	29,22
Potasse et soude.	5,48
Alumine.	6,01
Oxyde de fer.	5,74

La couleur vert de cette sorte de verre est due à la présence d'oxyde de fer, qui est réduit par la matière carbonneuse des substances qu'il contient dans sa composition et qui forme un silicate de protoxyde de fer. La couleur brune de certaines sortes de verre à bouteilles est due à la présence d'un oxyde de fer intermédiaire, et les sortes qui possèdent une couleur jaunâtre, telles que les bouteilles ou l'on conserve les vins du Rhin, doivent leur couleur à la présence de peroxyde de manganèse et d'oxyde de fer.

Le mélange employé dans la fabrication du verre à bouteilles en France, en Belgique et en Allemagne, est composé de :

Sable jaune.	100 parties.
Soude.	50 à 40
Cendre de bois lixiviée. . . .	160 à 170
Cendre de bois brûlé.	50 à 40
Argile jaune	80 à 100
Débris de verre	100 »

Le *cristal* est un silicate de potasse et de plomb dont la fabrication demande beaucoup d'attention dans le choix et la pureté des matériaux et leur manipulation.

La silice employée doit être finement pulvérisée, autant que possible exempte de fer, de matières organiques.

Afin de s'assurer de la pureté du sable à employer on l'expose à une haute température au contact de l'air, qui peroxyde le fer qu'il peut contenir et qui donne au sable une teinte brun rougeâtre. Le sable le plus pur, est celui dont la couleur s'altère le moins; mais il est presque impossible de trouver du sable qui ne contienne pas trace de fer et qui, par conséquent reste inaltéré après cette opération.

Le carbonate de potasse employé doit être également purifié avec beaucoup de soin; pour cela on le dissout dans l'eau et on évapore, afin de faire cristalliser et de séparer les sulfates et chlorures qu'il contient. Le carbonate de potasse restant dans les eaux-mères est obtenu en faisant évaporer la liqueur à siccité.

Le carbonate de soude ne peut pas être employé dans la fabrication du cristal, parce que, si pur qu'il soit, il communique toujours à la masse une teinte verdâtre. Cette coloration est d'ailleurs un des caractères des verres à base de soude.

Le plomb employé pour la fabrication du minium, qui sert à la fabrication du cristal doit être très pur; car la présence de tout autre métal colorerait inévitablement le cristal. La présence de l'oxyde de cuivre surtout doit être évitée.

Voici la composition du cristal :

Silice.	56
Chaux	2,6
Potasse	8,6
Oxyde de plomb.	52,5

Les proportions employées dans la fabrication sont les suivantes :

1° Dans des creusets couverts chauffés avec de la houille comme cela se fait en Angleterre.

Sable pur.	500 parties
Minium	200
Carbonate de potasse purifié . . .	90 à 95

2° Dans des creusets couverts, chauffés avec du charbon de bois comme sur le continent.

Sable pur.	500 parties
Minium	200
Carbonate de potasse purifié. . . .	100
Verre blanc pilé	500
Oxyde de manganèse	0,46
Acide arsénieux	0,60

Ces deux dernières substances sont employées dans le but d'oxyder certaines impuretés et notamment le fer :

Le *flint-glass* contient plus d'oxyde de plomb que le cristal. Sa densité est 5,6. Il doit être très homogène, exempt de bulles et incolore. Il est employé dans la fabrication des instruments d'optique, les lentilles de *flint-glass* combinées avec celles de *crown-glass* constituent les lentilles achromatiques.

Voici la composition du *flint-glass* :

Silice	42,5
Chaux	0,5
Potasse	11,7
Alumine	1,8
Oxyde de plomb.	45,5

Voici, d'après *Faraday*, la composition d'autres échantillons :

Silice.	51,93	48,24	44,30
Oxyde de plomb.	33,28	40,12	43,05
Potasse.	13,77	10,60	11,75
Alumine.	0,47	0,58	0,50
Oxyde de fer et de man- } ganèse. }	0,27	0,08	0,12
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,72	99,62	99,72

La proportion des substances employées dans la fabrication du *flint-glass*, sont les suivantes ;

Sable pur.	500 parties
Minium	500 —
Potasse	150 —
Nitre	0,10 —
Acide arsénieux	0,45 —
Oxyde de manganèse	0,60 —

Analyse du verre. — On prend 5 grammes du verre à essayer, préalablement réduit en poudre très fine qu'on mélange intimement avec environ 20 grammes de carbonate de soude sec également pulvérisé très finement, puis on place le mélange dans une capsule ou creuset de platine, et on le maintient en fusion pendant une demi-heure. Après refroidissement, on place le creuset contenant la masse fondue dans une large capsule de porcelaine, et on verse avec soin sur la masse un excès d'acide chlorhydrique dilué qui dissoudra tous les oxydes, ainsi que la silice. On lave avec précaution le creuset, et on fait évaporer soigneusement toute la liqueur à siccité, quel qu'en soit le résidu. Lorsqu'il est parfaitement desséché, on porte la température de 279 à 500° qui rendra la silice insoluble. On traite alors le résidu sec par de l'eau acidulée qui redissout les oxydes, mais qui laisse la silice à l'état insoluble. On recueille cette dernière sur un filtre, on lave, on sèche, on calcine et on pèse.

La liqueur séparée par filtration de la silice est ensuite traitée par un excès d'ammoniaque qui précipite les oxydes de fer et d'alumine, tandis que la chaux reste en solution à l'état de chlorure de calcium. Les précipités de peroxyde de fer et d'alumine sont séparés par filtration et lavés. Cela fait, on verse sur le précipité lavé un excès de solution de potasse caustique, et on fait bouillir le tout. La potasse dissout l'alumine, mais laisse le peroxyde de fer indissous. On recueille ce dernier sur un filtre, on le lave avec soin à l'eau bouillante, on le sèche, on le calcine et on le pèse.

La liqueur séparée par filtration du peroxyde de fer et qui contient l'alumine en solution à l'état d'aluminate de potasse est ensuite décomposée en la sursaturant par l'acide chlorhydrique. On ajoute enfin du carbonate d'ammoniaque qui précipite l'alumine, on la recueille sur un filtre, on la lave, on la calcine et on la pèse.

La liqueur qui a été séparée par filtration du précipité de peroxyde de fer et d'alumine produit par l'ammoniaque et qui contient le chlorure de calcium en solution, est ensuite traitée par l'oxalate d'ammoniaque qui précipite la chaux à l'état d'oxalate de chaux. Ce précipité est recueilli sur un filtre, lavé, chauffé, puis pesé à l'état de carbonate de chaux; 50 de carbonate de chaux représentent 28 de chaux, ou chaque gramme de carbonate de chaux contient 0,56292 de chaux.

Le dosage de la potasse et de la soude contenues dans le verre est plus difficile. Un procédé qui donne de bons résultats est le traitement par l'acide fluorhydrique.

L'appareil de *Brunner* qui évite l'emploi d'une cornue de

platine est le plus convenable. L'opération doit être faite de la manière suivante.

On prend une certaine quantité du verre à analyser, préalablement réduit en poudre très fine, 0^{gr} 25 par ex. : on les place dans une capsule de platine, et on les arrose avec de l'eau. On prend ensuite une capsule de plomb à fond plat, munie d'un couvercle de même métal, d'environ 15 centimètres de diamètre et de 6 à 7 centimètres de hauteur. On place au milieu un petit anneau de plomb, d'environ 2 à 5 centimètres de diamètre et de 5 centimètres d'épaisseur; puis on répand du spathfluor pulvérisé. On verse sur le tout de l'acide sulfurique concentré. La capsule de platine contenant le verre pulvérisé humecté d'eau, est aussitôt placée sur l'anneau de plomb, et le couvercle adapté. Cela fait, on chauffe la capsule de plomb à l'aide d'une petite lampe à alcool; les vapeurs d'acide fluorhydrique qui se dégagent, sont absorbées par l'eau qui humecte le verre pulvérisé, et en réagissant sur lui mettent en liberté le fluorure de silicium. Cette expérience doit être faite sous la hotte d'une bonne cheminée, ou à l'air libre.

Pour que la décomposition du verre soit complète, il faut environ deux heures. Il faut agiter de temps en temps la masse et l'humecter un peu. Quand la décomposition est terminée, on traite par l'acide sulfurique la masse qui se trouve dans la capsule de platine, et l'on fait évaporer à siccité; on verse alors sur la masse desséchée de l'acide sulfurique dilué, qui dissout la potasse, la soude, l'alumine, l'oxyde de fer et des traces de chaux. La solution est alors traitée par le carbonate d'ammoniaque qui précipite l'alumine, l'oxyde de fer et la chaux, qu'on sépare par filtration. La liqueur filtrée est évaporée à siccité; le résidu composé de sulfate de potasse et de soude est légèrement chauffé, puis pesé, afin d'en obtenir le poids total. On le redissout ensuite dans l'eau, et on traite par le chlorure de baryum qui convertit les sulfates en chlorures; on sépare enfin par filtration le sulfate de baryte produit. La liqueur filtrée est concentrée par évaporation et traitée par un excès de chlorure de platine qui précipite la potasse à l'état de chloroplatinate de potasse. On évapore le tout soigneusement presque à siccité; on traite par l'alcool: le précipité est recueilli sur un filtre, lavé à l'alcool faible, desséché à 100°, puis pesé. 247 de chloroplatinate de potasse représentent 47 de potasse.

Quand le verre soumis à l'analyse contient de l'oxyde de plomb, on le fond avec du carbonate de potasse; on pulvérise le produit et on le traite par l'acide nitrique, puis on évapore à siccité, comme il a été dit ci-dessus, afin de

rendre la silice insoluble. On sépare cette dernière en traitant la masse par l'eau et en la jetant sur un filtre. On fait alors passer à travers la liqueur filtrée un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que la liqueur sente fortement le gaz ; le précipité noir de sulfure de plomb, ainsi produit, est recueilli sur un filtre aussi petit que possible, lavé soigneusement et séché ; on l'introduit dans un matras avec le filtre, et on y verse avec précaution de l'acide nitrique fumant par petites quantités à la fois, car autrement une portion de la masse pourrait être projetée. Le vase de verre doit être couvert avec une capsule pour éviter toute perte. Le sulfure de plomb est ainsi converti en sulfate de plomb par l'action oxydante de l'acide nitrique, puis on peut ensuite y ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique. On chauffe modérément le sulfate de plomb produit jusqu'à cessation de vapeurs acides, puis on calcine et on pèse.

152 de sulfate de plomb représentent 104 de plomb métallique.

VIN

Syn. anglais, Wine.
— allemand, Wein.

Le vin est un liquide alcoolique obtenu par la fermentation du jus de raisin. Sa composition est très variable elle dépend en effet de plusieurs conditions : nature du sol, climat, exposition, mode de préparation, etc. Voici d'après M. *Bouchardat* la composition moyenne d'un vin rouge.

Eau.	878
Alcool de vin.	100
— butylique, amylique.	} traces
Aldéhydes (plusieurs).	
Ethers acétique, caprique, caprylique.	} bouquet.
Parfums, huiles essentielles.	
Sucres, mannite, glycérine, mucilage, gommés.	}
Matières colorantes (œnoïcyanine).	
— grasses.	
— azotées (ferments).	} avec excès d'acides.
Tannin, acide carbonique.	
Tartrate acide de potasse (6 grammes au plus).	
Tartrates, racémates, succinates.	
Acétates, propionates.	
Butyrates, lactates.	
Citrates, malates.	
Sulfates, azotates.	
Phosphates silicates.	
Chlorures, bromures.	
Iodures, fluorures.	
Potasse, soude, chaux (traces), magnésie.	} 2
Alumine, oxyde de fer, ammoniaque.	
	1,000

Il faut y ajouter le manganèse (*Lebaigue*) et la triméthylamine (*Ludwig*.)

Malgré les différences signalées dans la nature du vin, les substances qui entrent dans sa constitution ne varient que dans une certaine limite ; aussi l'analyse quantitative est-elle d'un grand secours pour l'appréciation de la valeur de ce produit. Cette analyse, toutefois, n'a rien d'absolu, les résultats qu'elle donne ne suffisent pas pour juger complètement de la qualité d'un vin ; c'est à la dégustation qu'il faut avoir recours lorsqu'on veut apprécier le bouquet, etc.

L'analyse du vin comprend :

Dosage de l'alcool,	
Extrait sec,	
Sucre,	
Tannin,	
Tartre,	
Acides libres,	} tartrique,
Glycérine,	
Sels,	

1° ALCOOL. — La *richesse alcoométrique* du vin ne peut-être déterminée directement par les procédés aréométriques, à cause des substances dissoutes, qui en modifient la densité. L'alcool contenu dans le vin peut se doser au moyen de l'appareil de *Salleron*.

L'appareil (*fig. 41*) consiste en un ballon de verre de

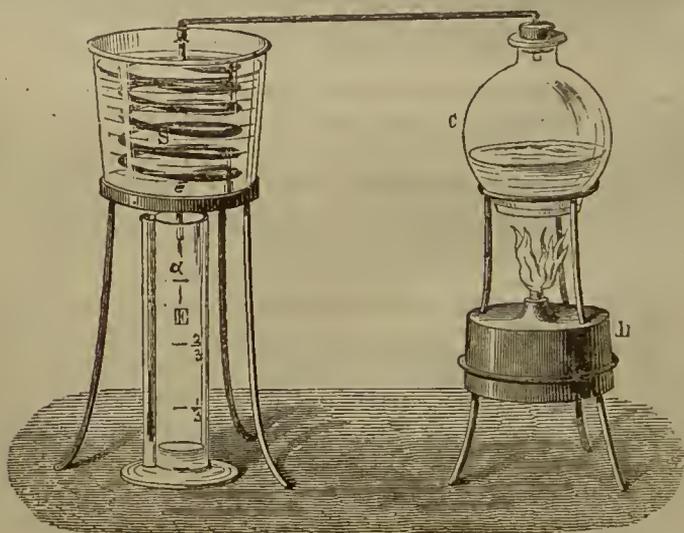


Fig. 41.

200 centimètres cubes ; ce ballon est relié par un tube en caoutchouc avec le serpentin qui plonge dans un réfrigérant ;

enfin une éprouvette qui porte deux traits, l'un marqué 1, l'autre 1 demi, sert à mesurer le vin et le produit distillé.

On introduit pour cela dans le ballon un volume de vin mesuré dans l'éprouvette jusqu'au trait 1, on distille doucement pour obtenir la moitié du volume primitif, on ajoute alors au produit distillé de l'eau pour parfaire le volume du vin mis en expérience, et on détermine au moyen d'un alcoomètre centésimal et d'un thermomètre le titre alcoolique. Les indications fournies par l'alcoomètre correspondent pour la température de 15° ; si la température est différente on doit avoir recours à la table établie par *Gay-Lussac* et faire la correction.

Si on veut se contenter d'un essai rapide et approximatif, on peut avoir recours au procédé de M. *Fleury*. Ce procédé repose sur ce fait qu'un mélange de 4 volumes d'alcool amylique et de 1 volume d'éther absorbe l'alcool du vin et en diminue d'autant le volume. On agite dans un tube divisé en dixièmes de centimètres cubes une quantité donnée de vin avec le double de son volume du mélange indiqué ci-dessus ; de la diminution de volume on déduira la teneur alcoolique du vin.

Il existe des procédés alcoométriques qui ne nécessitent pas la distillation. Les appareils employés sont fondés sur la différence qui existe dans le point d'ébullition des liquides alcooliques suivant la quantité d'alcool qu'ils contiennent. On a remarqué que le vin, quoique contenant plusieurs substances en dissolution, se comporte comme un mélange d'eau et d'alcool. Le point d'ébullition de l'eau est 100° sous la pression normale, celui de l'alcool est 78° ; un mélange d'eau et d'alcool entrera en ébullition à une température d'autant plus rapprochée de 78° qu'il contient plus d'alcool et d'autant plus voisine de 100° qu'il sera plus aqueux.

L'*ébullicoscope de Brossard Vidal* se compose d'un tube de verre fermé par un bout, ce tube contient du mercure à la surface duquel repose un petit flotteur ; à ce flotteur est attaché un fil qui va s'enrouler sur une poulie, maintenu à l'autre extrémité par un contrepoids, enfin la poulie en tournant entraîne dans son mouvement une aiguille qui se meut autour d'un cadran gradué.

Le tube à mercure plonge dans une chaudière de cuivre où on peut chauffer le liquide en expérience.

On introduit dans la chaudière des mélanges d'alcool et d'eau en différentes proportions et l'on voit à quelle division du cadran s'arrête l'aiguille ; en opérant ensuite avec le vin on peut juger de sa force alcoolique.

L'*ébullioscope de Conati* est composé d'un thermomètre alcoométrique mesurant les températures comprises entre

78 et 100°; le réservoir de cet appareil plonge dans une capsule où l'on chauffe le vin. Mais la vapeur en s'échappant empêche de lire la division où s'arrête le mercure; de plus le mercure ne reste pas stationnaire, car le titre alcoométrique change à chaque instant à cause de la déperdition des vapeurs alcooliques.

M. *Malligand* a construit un appareil qui ne présente pas ces inconvénients et qui se compose (*fig. 42*).

1° D'un vase en laiton en forme de tronc de cône, dans lequel on introduit le vin à essayer; ce vase est chauffé par une lampe à alcool au moyen d'un thermosiphon;

2° Un couvercle de laiton qui se visse sur le vase et lui sert de bouchon; ce couvercle est percé de deux trous, l'un pour laisser passage au thermomètre, l'autre où est fixé le réfrigérant;

3° Un réfrigérant formé de deux tubes concentriques, dans l'espace annulaire compris entre les tubes circule l'eau nécessaire à la condensation; cette condensation s'opère dans le tube central et le liquide qui en résulte retombe dans le vase;

4° Un thermomètre courbé à gros réservoir. La graduation qui est faite de 0 à 25 représente des degrés alcoométriques; cette graduation est faite sur une règle mobile parallèlement à la tige de telle sorte qu'on puisse faire correspondre le 0 alcoolique au point d'ébullition, quelle que soit la pression du moment;

5° Un curseur qui sert à marquer le degré de l'échelle correspondant à la limite de la colonne mercurielle;

6° Une lampe à alcool.

Mode opératoire. — On verse de l'eau dans le vase conique jusqu'à ce que son niveau arrive au trait marqué intérieure-

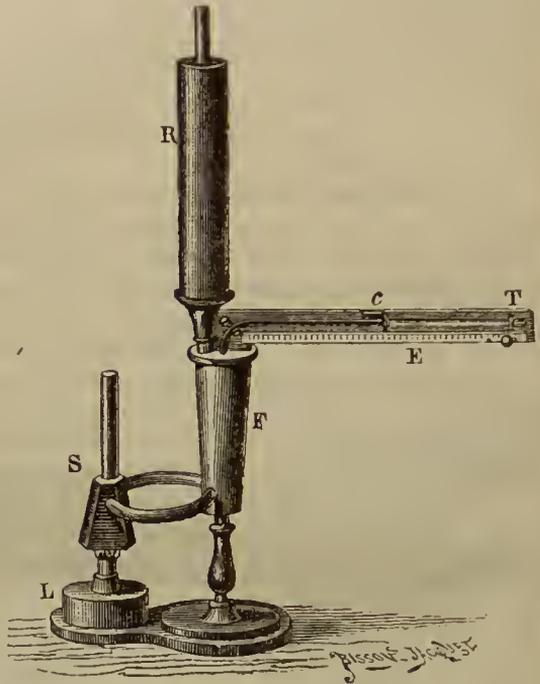


Fig. 42.

ment, on visse le couvercle, on ajuste le réfrigérant, on allume la lampe et on la pose sous une petite cheminée qui est traversée par la partie circulaire du thermosiphon. Lorsque la colonne mercurielle semble arrêtée, on amène là le curseur et on fait glisser la règle de façon que le 0 corresponde au point où le mercure s'est arrêté. On a donc réglé l'appareil en prenant le point d'ébullition de l'eau par rapport à la pression du moment.

On dévisse alors le couvercle, on vide l'eau chaude, on rince le vase conique avec un peu de vin à essayer et on y met de ce vin jusqu'au trait indiqué; on visse de nouveau le couvercle et on recommence l'opération indiquée ci-dessus. Le degré que marque le thermomètre donne la proportion d'alcool.

D'autres appareils ont été construits pour mesurer le titre alcoométrique des vins, tels sont :

Le *Dilatometre Silbermann*, fondé sur l'inégale dilatation de l'alcool et de l'eau par la chaleur; l'appareil de M. *Scheffer*, de Mayence, enfin le *Capillarimètre* de *Museulus*.

2° EXTRAIT SEC. — On obtient le poids de l'extrait sec d'un vin en évaporant au bain-marie ou à l'étuve 100 centimètres cubes de ce vin, la capsule a été préalablement tarée, on la pèse de nouveau, lorsqu'on voit que le poids ne subit plus de variation. L'augmentation subie indique le poids de l'extrait sec.

Ce procédé est defectueux, car il ne se produit pas seulement l'évaporation de l'eau et de l'alcool, mais encore l'altération des substances extractives; on peut chauffer fort longtemps à l'étuve et on voit que le poids n'est pas invariable, il est donc préférable, d'après les travaux de MM. *Houdart* et *Gautier*, de faire l'extrait dans le vide, en présence d'acide phosphorique anhydre; on opère sur 5 centimètres cubes et on laisse le vin pendant deux jours en été ou six jours en hiver dans le vide pneumatique en présence de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique. En procédant de cette façon on évite l'altération de l'extrait et le résultat est exact.

La quantité d'extrait contenue dans le vin est environ de 22 à 28 p. 100.

3° CRÈME DE TARTRE. — On peut doser le bitartrate de potasse en évaporant 100 centimètres cubes de vin en consistance d'extrait qu'on dessèche et qu'on calcine; les cendres sont traitées par l'eau distillée bouillante, on soumet la solution alcaline obtenue à un titrage alcalimétrique. Le calcul indique à quel poids de bitartrate de potasse correspond le titre alcalimétrique trouvé.

Le procédé précédent a l'inconvénient de donner un résultat un peu trop fort; on doit lui préférer celui-ci dû à MM. *Berthelot* et de *Fleurieu*.

On prend 10 centimètres cubes de vin, on y ajoute 50 centimètres cubes d'un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther, on bouche le ballon, on agite et on laisse reposer vingt-quatre heures. La crème de tartre, insoluble dans ce mélange, se dépose en petits cristaux sur les parois du ballon, le liquide éthero-alcoolique n'en retient que 2 millièmes; on décante la liqueur, on jette le liquide sur un filtre en lavant le dépôt avec le liquide éthero-alcoolique, on perce ensuite le papier au-dessus du matras, on fait tomber le filtre dans le matras en chauffant avec de l'eau pour dissoudre le sel, on procède ensuite au titrage acidimétrique au moyen d'une liqueur alcoolique étendue.

On peut doser l'*acide tartrique* libre en saturant $\frac{1}{5}$ de vin à analyser par la potasse; on ajoute ce liquide aux $\frac{4}{5}$ restant, et on dose la crème de tartre, enfin si l'on veut connaître le poids de la potasse, on ajoute à 10 centimètres cubes du vin à analyser 5 centimètres cubes d'une solution contenant deux à trois fois plus d'acide tartrique qu'il n'en existe dans la crème de tartre dosée comme plus haut.

La détermination de l'*acidité totale* se fait d'après M. *Pasteur* au moyen de l'eau de chaux titrée par l'acide sulfurique normal. On ne peut recourir à la teinture de tournesol pour voir le point de saturation, car la teinture bleuit avant, à cause de l'alcalinité des tartrate et molate de chaux; le point de saturation est indiqué dans ce cas, par un trouble floconneux qui se rassemble vite en flocons foncés nageant dans une liqueur grise à la filtration, si on a ajouté trop de chaux la liqueur est verte.

On doit chasser préalablement dans le vide l'acide carbonique en chauffant le vin graduellement et en faisant passer les produits dégagés, d'abord dans un flacon dessiccateur, ensuite d'un tube de *Liebig* rempli de potasse caustique, l'augmentation de poids de ce dernier tube indique celui de l'acide carbonique dégagé.

4° GLYCÉRINE.— M. *Pasteur* dans les *Annales de physique et de chimie* donne le procédé suivant.

On prend 250 centimètres cubes de vin, on le décolore par 20 grammes de charbon animal, on filtre et on lave le charbon, on évapore à 70°, on réduit la liqueur à 100 centimètres cubes et la sature par la chaux éteinte. On évapore le reste dans le vide, et la masse est traitée par un mélange d'alcool à 92 (1 partie) et d'éther à 62, (1 partie et demie), le liquide étheré est filtré évaporé lentement,

desséché dans une capsule tarée et pesée; le chiffre obtenu donne la quantité de glycérine.

M. *Macagno* a indiqué le procédé suivant qui permet de doser la glycérine et l'acide succinique.

On fait digérer un litre de vin avec de l'hydrate de plomb, on évapore au bain-marie, on reprend le résidu par l'alcool absolu, on fait passer dans la solution alcoolique un courant d'acide carbonique qui précipite le plomb; on filtre et on évapore; le résidu est de la glycérine presque pure.

Les sels de plomb épuisés par l'alcool sont traités à l'ébullition par une solution aqueuse au dixième d'azotate d'ammoniaque qui dissout le succinate de plomb; on fait passer dans la liqueur filtrée un courant d'hydrogène sulfuré, on enlève ainsi l'excès de plomb, on fait bouillir pour chasser l'excès d'acide sulfurique, on neutralise par l'ammoniaque et on décompose par le perchlorure de fer; on a du succinate de fer qu'on calcine. Du poids de l'oxyde obtenu, on déduit celui du succinate.

La proportion de glycérine contenue dans le vin est en moyenne le onzième du poids de l'alcool; le poids de l'acide succinique est environ cinq fois moindre.

D'après M. *Raynaud* (*Répertoire de pharmacie*, juin 1880), dans le dosage de la glycérine du vin, on n'obtient celle-ci à l'état de pureté que si la quantité de bitartrate de potasse ne dépasse pas 5 grammes par litre.

Si on a affaire à un vin plâtré contenant de 4 à 5 grammes de sulfate de potasse, de l'alcool éthéré dissous avec la glycérine, du sel de potasse et de la matière extractive, cette proportion de matière extractive dissoute par la glycérine est d'autant plus considérable que cette dernière contient plus de sel potassique. Voici le procédé donné par M. *Raynaud* pour le dosage de la glycérine dans un vin plâtré.

« Le vin réduit par évaporation au cinquième de son volume est additionné d'acide hydrofluosilicique, puis d'alcool; les métaux alcalins sont ainsi précipités, et l'on peut recueillir les fluosilicates. Si l'on veut doser le potassium et le sodium, on ajoute de l'hydrate de baryte en léger excès, puis on évapore le tout dans le vide sur une certaine quantité de sable quartzeux destiné à diviser la masse extractive; on épuise par un mélange d'alcool et d'éther absolument purs, on évapore lentement la solution, et l'on abandonne le résidu dans le vide sec, pendant vingt-quatre heures, au-dessus de l'anhydride phosphorique. La glycérine ainsi obtenue est à peu près pure; par incinération, elle ne laisse que quelques milligrammes de cendre.

« Pour vérifier la pureté de la substance obtenue, on la distille dans le vide à 180°; s'il y a des matières étrangères,

elles ne subissent pas d'altération à cette température. L'appareil employé pour cela est le suivant : un tube de verre est disposé horizontalement dans un bain de paraffine ; on glisse au milieu de ce tube une petite nacelle renfermant la glycérine impure ; on ferme une extrémité du tube, et on met l'autre en communication avec une machine à faire le vide.

« La température du bain est élevée progressivement jusqu'à 180° et maintenue à ce point ; le vide est ensuite fait dans le tube. La glycérine se volatilise peu à peu ; elle se condense en grande partie à l'extrémité froide du tube ; après quelque temps, il ne reste plus dans la nacelle que les matières étrangères fixes, on rend l'air, on retire la nacelle, et on en prend le poids.

« On replace, pour contrôler, dans la nacelle le tube, dans les mêmes conditions, en pesant une heure après ; on pèse de nouveau, et on n'observe pas de perte sensible. S'il y a un résidu fixe, on le retranche du poids initial de la glycérine, qui est ainsi dosée par différence.

« On peut appliquer cette méthode à un dosage rapide de la glycérine ; on neutralise par une liqueur alcaline l'extrait de 10 centimètres cubes de vin, on dessèche dans le vide à la température du 180°, et pèse de nouveau. La perte de poids représente la glycérine. »

5° SUCRE. — On peut doser le sucre par la liqueur de *Fehlingi* ; on verse pour cela le vin décoloré dans le réactif cupropotassique bouillant, jusqu'à ce que la décoloration se produise.

Lorsqu'on veut employer ce procédé, on doit (suivant M. A. Gauthier) faire préalablement subir au vin la préparation suivante : 50 centimètres cubes de vin sont additionnés d'une solution de carbonate de soude jusqu'à ce que la liqueur prenne une teinte violacée bleuâtre ; on ajoute 10 grammes de noir animal en poudre, on fait bouillir jusqu'à réduction de moitié, on jette sur un filtre, lave, réduit au quart du volume primitif.

2° On peut encore doser le sucre au moyen du saccharimètre, après avoir préalablement décoloré par le sous-acétate de plomb ;

3° Enfin, la propriété fermentescible du glucose permet d'en effectuer le dosage dans le vin.

Après avoir évaporé le vin au quart de son volume, traité par l'acétate de plomb, on le place dans un ballon avec de la levûre de bière. Le bouchon du ballon est traversé par deux tubes, l'un plongeant dans le liquide, l'autre qui communique avec un flacon contenant une solution de chlorure de baryum ; on abandonne le tout à une température de

20 à 25°. L'acide carbonique qui se dégage forme dans cette liqueur un précipité de carbonate de baryte qui recueilli, permet d'apprécier la quantité de glucose qui lui a donné naissance : 100 parties de carbonate de baryte correspondent à 22,55 d'acide carbonique ou à 182,75 de sucre de raisin.

6° TANNIN. — Le tannin se dose par le procédé *Fauré* qui consiste dans l'emploi d'une solution de gélatine. On détermine le volume de cette solution nécessaire pour précipiter 1 gramme de tannin dissous dans 200 grammes d'eau ; on verse ensuite cette solution de gélatine titrée dans 200 grammes du vin à essayer jusqu'à précipitation complète du tannin, et, au moyen d'une proportion, on établit, d'après la quantité du liquide employé, le poids du tannin contenu dans le vin.

M. *Gautier* donne le procédé suivant : à 100 centimètres cubes de vin on ajoute 1 ou 2 grammes de carbonate de cuivre, on agite, on verse sur le mélange un volume égal d'alcool à 86° et on laisse reposer vingt heures. L'œnotannin est précipité à l'état d'œnotannate de cuivre insoluble. On décante, filtre et lave à l'eau alcoolisée et bouillie. On introduit le filtre et le précipité dans un flacon jaugé de 150 centimètres cubes portant un trait mesurant 30 centimètres cubes ; on remplit le flacon d'oxygène et on verse de l'eau ammoniacale au dixième jusqu'au trait marquant 30 centimètres cubes ; on bouche, on place sous l'eau et on agite. L'œnotannate de cuivre se dissout dans l'eau ammoniacale et absorbe un volume d'oxygène proportionnel à son poids. Après vingt-quatre heures on laisse rentrer l'eau dans le flacon et on constate ainsi le volume d'oxygène disparu, volume proportionnel à celui de l'œnotannin.

7° CENDRES. — On obtient le poids des cendres du vin en carbonisant une certaine quantité d'extrait sec ; on commence par chauffer tant qu'il se dégage des fumées odorantes, on a un charbon poreux qu'on traite par l'eau bouillante ; la liqueur ainsi obtenue contient les chlorures, sulfates, silicates et phosphates alcalins ; on évapore, sèche et pèse. On incinère le charbon, résidu qui retient la chaux et la magnésie à l'état de phosphates et de silicates.

ALTÉRATIONS DES VINS PAR LES MÉTAUX TOXIQUES

Il arrive quelquefois que le vin devenu acide, au lieu d'être transformé en vinaigre, est livré à des commerçants qui lui font subir certains traitements permettant de le mêler à d'autres vins et de le faire rentrer ainsi dans la consommation. Les substances employées pour neutraliser l'acidité du vin sont :

Les carbonates de potasse ou de soude, mais ces substances peuvent noircir le vin et hâter la fermentation, on préfère employer la *litharge*, le *carbonate de plomb* ou même le *plomb métallique*; il se forme de l'acétate de plomb, sel d'un goût agréable, n'altérant pas la couleur du vin et empêchant la fermentation. Cette pratique dangereuse est cependant moins fréquente à présent que les propriétés toxiques de l'acétate de plomb sont mieux connues.

Si le *plomb*, son *carbonate* ou la *litharge* ont été employés pour saturer l'acidité du vin, il est facile de les rechercher. On évapore à siccité une portion du vin; le résidu est carbonisé, trituré avec deux fois son poids de nitre et projeté par petites portions dans un creuset chauffé au rouge. Si après ce traitement la masse a encore une couleur brunâtre, on doit la triturer avec une nouvelle quantité de nitre et la soumettre de nouveau à l'action de la chaleur; le résidu est traité par l'acide azotique dilué qui le dissout. S'il y a du plomb, on le mettra en évidence en faisant passer dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique qui donnera alors un précipité noir ou brun foncé. Le chromate de potasse donnera un précipité jaune; enfin on obtiendra un précipité blanc en additionnant la liqueur de carbonate, de sulfate de potasse ou d'ammoniaque.

La présence du plomb dans le vin peut encore être la conséquence de l'habitude qu'on a de rincer les bouteilles avec des grains de plomb. Quelques-uns de ces grains peuvent rester au fond de la bouteille, puis, attaqués par les acides du vin, causer des accidents.

Le *cuivre* et le *zinc* peuvent encore se trouver dans le vin. Ces métaux proviennent des vases où le vin a été conservé. Pour les retrouver on incinère une certaine quantité d'extrait, on traite le résidu par l'acide azotique, on évapore à siccité, enfin on dissout ce nouveau résidu dans l'eau distillée et la solution est soumise à l'action des réactifs.

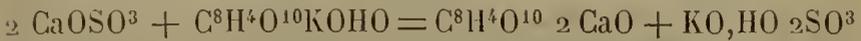
FALSIFICATIONS DES VINS

Le vin blanc est quelquefois additionné de *cidre* ou de *poiré*; on le reconnaît en évaporant en consistance d'extrait; cet extrait chauffé dégage l'odeur de poiré ou de pommes brûlées. La quantité de crème de tartre est au-dessous de ce qu'elle doit être dans un vin normal, on peut l'isoler d'après le procédé de *Deyeux* qui consiste à évaporer le vin en consistance de sirop; laisser cristalliser une partie du tartre, évaporer de nouveau la liqueur mère pour avoir d'autres cristaux. La dernière eau mère est évaporée en consistance d'extrait, en chauffant cet extrait on a l'odeur caractéristique.

On peut encore d'après *Tuchschnid* se baser sur la différence de teneur en chaux des cendres ; celles du vin contiennent beaucoup moins de chaux que celles du cidre.

L'alun est ajouté aux vins pour les clarifier et en modifier la saveur. D'après M. *Brechet* on dose l'alun dans le vin de la manière suivante : on fait un extrait sec qu'on incinère, on traite les cendres par l'acide chlorhydrique étendu, on filtre et précipite l'alumine par l'ammoniaque.

Plâtrage des vins. — Cette opération qui s'est pratiquée depuis fort longtemps est surtout en usage dans le midi de la France. Le plâtre est mêlé aux raisins au moment de la fermentation, la quantité ajoutée est environ de 250 grammes par hectolitre. Le but qu'on se propose par cette addition est de rendre le vin moins altérable. La réaction qui se produit paraît être la suivante :



Le bitartrate de potasse est transformé en tartrate neutre de chaux insoluble qui se dépose, et du sulfate acide de potasse reste en dissolution dans la liqueur. La quantité de sulfate de potasse tolérée autrefois était de 4 grammes par litre, depuis 1876 la dose tolérée est réduite à 2 grammes.

Pour l'examen d'un vin plâtré on a recours au procédé suivant, d'après M. *Marty* :

On prépare une solution de chlorure de baryum dont 10 centimètres cubes précipitent exactement 0^{gr},10 de sulfate acide de potasse, on ajoute à 50 centimètres cubes de vin 10 centimètres cubes de solution, on filtre et fait bouillir. La liqueur après ces opérations ne doit plus précipiter par le chlorure de baryum.

Acide salicylique. — L'acide salicylique est ajouté au vin pour empêcher la fermentation. Si on a à rechercher sa présence dans le vin on opère de la façon suivante : on ajoute à 20 centimètres cubes de vin 1/2 centimètre cube d'acide chlorhydrique et 3 centimètres cubes d'éther sulfurique, puis on agite. Si on décante la couche d'éther surnageante et qu'on la verse à la surface d'une solution étendue de perchlorure de fer, il se produit une coloration violette au point de contact des liquides. Il est préférable de précipiter avant l'opération, au moyen d'une solution de gélatine ou d'albumine, le tannin qui pourrait gêner la réaction.

Nous empruntons aux *Documents sur les falsifications des matières alimentaires*, publiés par le laboratoire municipal, les données qui suivent sur les *piquettes de raisins secs* et les *matières colorantes*.

PIQUETTES DE RAISINS SECS

La fabrication des piquettes de fruits secs et notamment de raisins secs a pris, pendant ces dernières années, une extension considérable.

En 1878, le département de l'Hérault a fabriqué environ 1 500 000 hectolitres de piquettes.

Pour la France entière la production de piquettes en 1881 a dépassé 2 550 000 hectolitres.

Voici comment on procède à Mèze (Hérault). On verse 80 kilogrammes d'eau sur 100 kilogrammes de raisins secs placés dans une cuve, au moyen de la vapeur on maintient la masse à une température de 25 à 50°. Au bout de deux jours la fermentation étant terminée, on soutire le liquide et on ajoute au marc 80 kilogrammes d'eau à 50° que l'on soutiré quelque temps après et qu'on mélange au premier liquide. Enfin le marc est lavé une ou deux fois avec de l'eau qui sert à une opération ultérieure. Pour empêcher le liquide de prendre un mauvais goût et une mauvaise odeur, il est indispensable de maintenir la température entre 25 et 50° et de ne pas prolonger l'opération au delà de deux jours.

Le liquide fermenté contient 7 p. 100 d'alcool, il est remonté à 10° par addition d'alcool. Pour donner une idée de sa composition nous citerons l'analyse d'une piquette blanche fabriquée à Marseillan (Hérault).

Alcool	10 p. 100 en volume.
Extrait sec	51 ^{gr} ,05 par litre.
Extrait dans le vide.	59, 06 —
Sucre réducteur. . .	5, 48 —
Tartre	5, » —
Glycérine.	2, » —
Acide succinique. .	2, » —
Acidité	7, 59 (SO ⁴ H)
Cendres.	3, 80 —

Quand la piquette est faite avec des raisins secs qu'on a le soin d'écraser, elle s'enrichit en tannin et se conserve mieux.

Le tableau suivant résume les analyses faites par M. Reboul sur diverses piquettes de raisins secs fabriquées depuis quatre ou cinq mois.

	EXTRAIT.	SUCRE réducteur	GOMME.	TARTRE.	CENDRES.
Piquette dite vin de Corinthe.	36 ^{gr} ,05	10,41	2,41	3,75	2,35
— — Thyra.	30 ^{gr} ,30	9,05	2,58	3,82	»
— — —	»	11,00	»	»	»
— — Voulx.	30 ^{gr} ,50	8,2	1,82	1,78	3,05
— — —	39 ^{gr} ,00	19,0	»	»	3,55

Voici des résultats comparatifs d'analyse extraits d'un rapport de M. *Chatin* au Comité consultatif d'hygiène publique (12 janvier 1880).

	PIQUETTE de raisin sec.	VIN de vendange.	
Alcool.	8,10 p. 100 en volume.	13,30 p. 100 en volume.	
Extrait.	26,50 par litre.	21,50 par litre.	
Cendres.	2,40 —	1,76 —	
Potasse.	0,312 —	0,159 —	
Acide phosphorique..	0,018 —	0,009 —	
Glycérine.	5,00 —	5,400 —	
Acide succinique. . .	0,770 —	1,390 —	
Glucose.	{ 6,840 0,460 4,030	{ traces 0,030 2,040	
Matière protéique. . .			11,33
Gomme.			
Tartre.	1,750	0,770	
Acide acétique et carbonique.	4,290	3,300	

Les piquettes se distinguent nettement des vins français par leur richesse en sucre réducteur; à ce point de vue elles ne peuvent être confondues qu'avec certains vins de Corse et d'Italie.

Ces piquettes sont coupées de la moitié ou de deux tiers de vin rouge du Midi ou d'Espagne, fouettés et filtrés, et constituent alors le gros vin marchand qui sert au coupage et au mouillage. Les piquettes de raisins secs sont aussi livrées directement à la consommation sous le nom de *vins blancs de montagne*. Elles offrent une saveur assez agréable présentant un arrière-goût de caramel.

Le syndicat général des chambres syndicales des marchands de vin en gros s'est prononcé contre les abus qui résultaient de l'usage des piquettes, et les tribunaux ont prononcé des peines sévères chaque fois qu'il a été établi que des piquettes ont été vendues sous le nom de vin.

Recherche du raisin sec. — On a constaté qu'à la fin de

la fermentation alcoolique, lorsque le liquide contient déjà une certaine quantité d'alcool, le levulose fermente plus lentement que le glucose. Il en résulte que des vins préparés avec des moûts très riches en sucre sont lévogyres comme ceux des grands crus du Rhin (Johannisberg, Rudesheim, Rauenthal); mais tous ces vins ne sont pas à proprement parler des vins naturels; ils sont préparés comme les vins de paille, avec des raisins partiellement desséchés et cette opération est poussée quelquefois si loin que le raisin ne fournit plus que 50 p. 100 de moût. La richesse saccharine de ce moût est naturellement trop forte pour qu'elle puisse disparaître entièrement par la fermentation, et la proportion de sucre réducteur contenu dans le *vin fait* peut s'élever dans quelques cas rares à 100 grammes et plus par litre. La déviation à gauche peut atteindre $14^{\circ}, 5$ pour une colonne de 200 millimètres.

Cette rotation à gauche, très marquée pour les grands vins du Rhin, se retrouve quoiqu'à un degré bien moindre, pour les vins de raisins secs ou même de fruits secs.

Quand la piquette est seule, la richesse en extrait et le défaut en glycérine sont des éléments d'analyse suffisants. Il n'en est plus de même quand il s'agit d'opérer la recherche dans un coupage, mais l'examen optique fournit alors de précieuses indications.

On peut simplement ramener le vin décoloré au dixième de son volume et l'examiner au polarimètre. Les piquettes donnent généralement dans ces conditions une rotation de $-1^{\circ}, 4$, à $-1^{\circ}, 7$, pour une longueur de 200 millimètres, mais il vaut mieux opérer de la façon suivante.

On fait fermenter complètement 500 centimètres cubes de vin en y semant un peu de levûre de bière et l'abandonnant à une température de 30° environ. Quand la fermentation est terminée on filtre et on place le liquide filtré dans un dialyseur dont on renouvelle l'eau deux fois par jour. Au bout de quelques jours l'eau du vase extérieur ne se charge plus d'aucun principe agissant sur la lumière polarisée, à ce moment on cesse la dialyse. Le résidu de la dialyse est placé dans une capsule avec l'eau qui sert à rincer le dialyseur; on ajoute de la craie et on fait bouillir pour hâter la saturation. On juge que cette opération est terminée quand le liquide bleuit le tournesol. Alors on évapore à sec au bain-marie en ayant soin de remuer fréquemment quand la masse commence à devenir pâteuse; on évite ainsi la formation d'une croûte adhérente au fond de la capsule. Quand la dessiccation est terminée, on écrase la masse sèche avec un pilon et on l'arrose avec 50 centimètres cubes d'alcool absolu; on hâte la dissolution en agitant, puis on filtre

dans une autre capsule; le résidu est épuisé encore deux fois par 25 centimètres cubes d'alcool; les solutions alcooliques réunies, décolorées par un peu de noir, filtrées et évaporées au bain-marie, le nouveau résidu est repris par 50 centimètres cubes d'eau et le liquide examiné au polarimètre.

Les vins ordinaires ne dévient pas ou donnent une légère teinte à droite. Les piquettes de raisins dévient fortement à gauche. Ce procédé de fermentation et de dialyse fait découvrir du même coup les vins sucrés à la glucose, qui dévient tous fortement à droite.

RECHERCHE DES MATIÈRES COLORANTES DANS LES VINS (*Documents du laboratoire municipal*)

Les matières colorantes naturelles du vin sont solubles dans l'alcool, à peine solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther, le chloroforme, la benzine, l'essence de térébenthine.

Elles sont détruites par l'acide sulfureux et plus rapidement par l'acide hydrosulfureux.

D'après ces propriétés, on voit qu'il est possible de rechercher si des matières colorantes étrangères ont été ajoutées au vin. L'emploi successif de l'éther, de l'alcool amylique, du chloroforme en présence d'un acide ou d'un alcali, nous ont permis, dans la plupart des cas, de constater l'addition au vin de produits colorants.

Cependant un certain nombre de matières colorantes sulfococonjuguées et de dérivés azoïques ne donnant pas avec ces divers véhicules de colorations et ne laissant pas de taches assez nettes sur la craie, nous avons dû recourir à d'autres procédés.

Pour arriver à un résultat certain on devra suivre les marches suivantes :

PREMIER ESSAI. *Bâton de craie albuminée.* — Les couleurs des taches indiquent la série de matières colorantes à rechercher.

BLEU GRIS ou ardoisé.	TACHES Bleu gris, bleu verdâtre.	TACHES Rose gris, rosé et violet.
Vins purs.	Campêche. — Gris violacé. Mauve. — Bleu verdâtre. Sureau. — Gris verdâtre.	Fuschine. — Rose franc. Cochenille. — <i>Id.</i> plus faible. Orseille. — <i>Id.</i> plus violacé.

DEUXIÈME ESSAI. — On sature le vin par excès d'ammo-

niaque ou de potasse, on ajoute de l'éther acétique ou mieux de l'alcool amylique puis on agite légèrement, on laisse reposer ; si ce dernier se colore, on peut conclure que le vin renferme une matière colorante étrangère. On décante l'alcool amylique, on y ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou acétique ; la coloration indiquera le procédé à suivre pour caractériser par la suite le produit employé.

Le sulfoconjugué de la rosaniline ne donnant pas dans ces conditions de coloration avec l'alcool amylique et avec l'éther acétique, on devra pour le rechercher prendre une nouvelle quantité de vin et le précipiter par l'acétate tribasique de plomb, puis filtrer ; si le liquide passe coloré et si la coloration persiste lorsqu'on aura ajouté un excès d'acide chlorhydrique, on pourra admettre la présence de l'acide sulfoconjugué de la rosaniline. Les essais suivants permettront de classer les matières colorantes artificielles employées à la coloration des vins.

TROISIÈME ESSAI. — A 10 centimètres cubes de vin suspect, on ajoute 2 centimètres cubes d'une solution de potasse à 10 p. 100 de manière à avoir un léger excès de potasse, ce qui se reconnaît aisément au changement de nuance : le liquide doit être vu franc de nuance. On précipite alors la matière colorante du vin par 2 centimètres cubes d'une solution d'acétate mercurique à 2 p. 100. Si le vin est très acide et que pour le saturer on soit obligé d'employer 2^{cc},5 ou 3 centimètre cubes de la solution de potasse, il faudra employer une quantité proportionnelle de la solution d'acétate mercurique. En un mot il faut toujours avoir soin de s'assurer que la masse est encore légèrement alcaline après la précipitation par le sel mercurique. Après la précipitation on filtre, si le vin est pur, la liqueur filtrée est complètement incolore et ne vire plus au rouge par les acides ; si, au contraire, le vin contient un dérivé sulfoconjugué, le liquide filtré reste plus ou moins coloré et, par l'addition d'une petite quantité d'acide sulfurique la teinte se développe ; un mouchet de soie se teint rapidement dans le liquide bouillant s'il s'agit de dérivés azoïques, plus lentement avec le sulfoconjugué de la fuchsine. Il est souvent nécessaire pour ce dernier de laisser refroidir la soie dans le bain de teinture.

QUATRIÈME ESSAI. — Le procédé qui consiste à traiter le vin naturel par l'éther vient compléter pour quelques produits, les indications données par les essais précédents. A cet effet, on introduit dans un tube fermé par un bout 10 centimètres cubes de vin, on ajoute une quantité égale d'éther et l'on agite, l'éther se colore ou reste incolore.

Si l'éther offre une coloration jaune et qu'en ajoutant

après décantation à l'éther une ou deux gouttes d'ammoniaque cette dernière vire au rouge foncé, le vin contient du *campêche*.

Si l'éther offre une coloration rougeâtre ou violette, et si cette coloration persiste même après l'addition d'un excès d'ammoniaque, le vin contient de l'*orseille*.

Si l'éther coloré en rouge perd sa couleur, sans passer au violet, par quelques gouttes d'ammoniaque, le vin ne contient que de l'œnocyanine, ou matière colorante du vin.

Enfin, si l'éther reste incolore, on prend une nouvelle quantité de vin, on l'étend de deux fois son volume d'eau et d'un demi-volume d'ammoniaque. Si le vin prend une coloration rouge brun, il contient de la *cochenille*.

CINQUIÈME ESSAI. — Détermination de la matière colorante artificielle.

On prend 150 centimètres cubes de vin suspect, on le sature avec un léger excès d'eau de baryte pour avoir une solution alcaline; on ajoute 25 à 30 centimètres cubes d'éther acétique ou d'alcool amylique, on agite et laisse reposer.

On décante l'éther ou l'alcool amylique filtré et on évapore rapidement en présence d'un fil de laine ou d'un mouchet de soie composé de trois ou quatre fils de soie.

La liqueur éthérée ou l'alcool amylique prend le plus souvent une coloration plus ou moins rosée, surtout si l'on n'a pas ajouté au vin un trop grand excès d'alcali. Cette coloration très sensible, surtout avec l'alcool amylique, s'aperçoit très aisément en regardant la surface de séparation du vin et du liquide ajouté sous une faible incidence.

Le passage de la solution éthérée à travers un papier à filtre a pour but d'enlever toutes traces de liqueur mère aqueuse qui pourrait masquer ou modifier la teinte déposée sur le tissu. Lorsqu'on a obtenu sur la laine ou sur la soie une coloration rouge, il suffit pour distinguer si cette teinte est fournie par la rosaniline ou la safranine de verser dessus quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré.

La *rosaniline* se décolore et donne une nuance feuille morte, l'eau en excès ramène la couleur primitive.

La *safranine* passe dans les mêmes conditions au violet, au bleu foncé, enfin au vert clair.

En ajoutant peu à peu de l'eau, les mêmes phénomènes de coloration se reproduisent en sens inverse, enfin une plus grande quantité d'eau régénère la couleur primitive. La safranine et quelques autres matières colorantes dérivées du goudron ayant peu d'affinité pour la laine, il est bon de faire les essais de teinture: 1° avec la laine; 2° avec la soie.

Les *violetts solubles à l'eau* donnent par le même réactif une

coloration bleu verdâtre, puis jaune, l'eau en excès donne une solution violette.

La *maurvaniline* fournit avec l'acide chlorhydrique une nuance d'abord bleu indigo, puis jaune, plus feuille morte que celle produite avec la rosaniline ; l'eau en excès fait virer la solution au violet rouge.

La *chrysotoluidine* ne se décolore que très peu par l'acide chlorhydrique ; pour la caractériser il suffit de faire bouillir la solution ou le tissu teint avec un peu de tuthie ; les bases donnent des leuco-dérivés incolores tandis que celui produit par la chrysotoluidine reparaît au contact de l'air.

Le *brun d'aniline* ou *brun de phénylène diamine* se fixe directement sur le tissu avec une couleur jaune rouge ; au contact de l'air ou avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique étendu la nuance vire au brun rouge foncé. La solution acétique un peu concentrée teint également en brun rouge ; en solution étendue la nuance qui se fixe est brun jaune, enfin ajoutons en terminant que pour distinguer la rosaniline et autres similaires d'avec la cochenille, il suffira de verser quelques gouttes d'hydrosulfate de soude ; les sels de rosaniline sont entièrement décolorés tandis que la teinte rose de la cochenille n'est détruite que très lentement.

On peut encore caractériser facilement les sulfoconjugués azoïques du sulfoconjugué de la rosaniline. Ce dernier se décolore complètement par l'ammoniaque tandis que les premiers restent colorés. Les dérivés azoïques se dissolvent presque tous dans l'éther acétique et dans l'alcool amylique en présence de l'ammoniaque, tandis que le sulfoconjugué de la rosaniline est entièrement insoluble dans ces conditions.

Quant aux dérivés azoïques et phtaléines, on les détermine par les réactions suivantes :

1° Le vin est rendu fortement acide par l'acide sulfurique ou chlorhydrique, puis agité avec l'éther acétique ou avec l'alcool amylique qui se colore faiblement ;

2° Le vin est saturé par un léger excès d'ammoniaque ou de potasse, puis agité avec l'éther acétique ou avec l'alcool amylique.

L'éther acétique ou l'alcool amylique est chassé par évaporation.

Une goutte d'acide sulfurique produit dans :

Rocelline (acide diazonaphtylsulfureux sur β . naphthol), coloration — Violet Parme.

Fond rouge (resorcine sur diazodinitrophénol), coloration — Marron.

Bordeaux R. — *Bordeaux B.* (diazonaphtaline et sels sulfoconjugués du naphthol β .), coloration — Bleu.

Ponceau R. (diazoxylène et sels sulfoconjugués du naphтол β), coloration — Cramoisi.

Ponceau RR. — *Ponceau RRR.* (dérivés des homologues supérieurs de la xylidine), coloration — Cramoisi.

Ponceau B., coloration — Rouge.

Rouge de Biebrich (action du β . naphтол sur les dérivés azoïques sulfoconjugués de l'amidoazobenzol et inversement, ces corps constituent les β . naphтолtétrazobenzol sulfoconjugués.

Coloration — Vert foncé (avec les dérivés sulfoconjugués dans le noyau benzique).

Coloration — Bleu (avec les dérivés sulfoconjugués dans les deux groupes).

Coloration — Violet (avec les dérivés sulfoconjugués dans le groupe naphтол).

Tropéoline 000 1 et 2 (1 et 2 acide diazophenylsulfureux et naphтол α et β . orangé 1 et 2 de *Poirier*), coloration — Rouge fuschine.

Tropéoline O. Chrysoïne (acide diazophenylsulfureux et resorcine), coloration — Jaune orangé, virant au ponceau par une petite quantité d'eau, l'eau en excès ramène au jaune orangé.

Tropéoline Y. (acide diazophenylsulfureux sur le phénate de sodium), coloration — Jaune orangé, virant à l'orangé par l'eau.

Tropéoline OO. (orangé 4 de *Poirier*), (acide diazophenylsulfureux sur diphenylamine), coloration. — Violet rouge, passant au violet Parme avec un excès d'acide sulfurique.

Héliantine (orangé 3 de *Poirier*) (acide diazophénylsulfureux sur diméthylaniline), coloration — Brun jaune, virant au ponceau par l'eau en excès.

Eosine B. (dérivé tétrabromé de la fluoresciéine), coloration — Jaune.

Eosine JJ., coloration — Jaune.

Safrosine (nitrobromofluoresciéine), coloration — Jaune.

Ethyléosine (ce produit est précipité par le sel mercurique et présente en outre, comme la plupart de ces dérivés un dichroïsme remarquable), coloration — Jaune.

Séparation de la cochenille et de l'orseille du sulfoconjugué de la fuschine. — Dans un mélange d'orseille ou de cochenille et d'acide sulfoconjugué de la rosaniline, on peut encore caractériser ces derniers corps en traitant quelques centimètres cubes du produit suspect par un léger excès d'acide chlorhydrique. On épuise alors par plusieurs traitements à l'alcool amylique (agitation et décantation successives) qui dissout complètement les produits de l'orseille ou de la cochenille, et laisse dans la solution aqueuse la plus

grande partie du dérivé sulfoconjugué de la rosaniline.

Si la liqueur reste incolore après les traitements à l'alcool amylique, il n'y a pas de sulfo de la rosaniline, si, au contraire, elle reste colorée en rouge et que par l'ammoniaque en excès la liqueur devienne incolore, on peut conclure à la présence de l'acide sulfoconjugué de la rosaniline; l'acide chlorhydrique concentré ramène au rouge vif la liqueur ammoniacale incolore.

Ajoutons encore que la cochenille ammoniacale n'est pas complètement enlevée des solutions aqueuses et acides par l'alcool amylique. Il faut donc, si l'on suppose un mélange de cochenille ammoniacale et d'acide sulfoconjugué de la rosaniline, avoir recours pour les distinguer à l'essai n° 3, en ayant soin de s'assurer, après la précipitation par le sel de mercure, que la liqueur filtrée est légèrement alcaline. Dans ces conditions toute la matière colorante de la cochenille reste à l'état de laque sur le filtre; seul, le sulfoconjugué de la rosaniline passe dans la liqueur.

On pourra s'assurer qu'il a été employé une quantité suffisante de sel de mercure pour précipiter la totalité de de la laque de cochenille en ajoutant à nouveau une petite quantité d'acétate mercurique, laissant reposer quelques minutes et filtrant à nouveau; si le produit renferme un sulfo de la rosaniline, la liqueur rosée doit se décolorer complètement par les alcalis et devenir rouge vif par un excès d'acide chlorhydrique.

L'orseille reste comme la cochenille ammoniacale à l'état de laque, en présence d'un excès de sel de mercure et de potasse. On pourra donc encore rechercher dans ce produit, par ce procédé l'acide sulfoconjugué de la rosaniline, les tropéolines, ou les orangés.

Enfin M. A. *Gauthier* a publié pour l'examen des colorations des vins une méthode dichotomique dont l'emploi donne de bons résultats.

MARCHE SYSTÉMATIQUE A SUIVRE POUR RECONNAÎTRE LA NATURE
DES MATIÈRES COLORANTES ÉTRANGÈRES AJOUTÉES AU VIN

Préparation préalable de l'essai. — On ajoute au vin à examiner le dixième de son volume d'un mélange de blanc d'œuf battu avec 1,5 volume d'eau. — Au bout d'une demi-heure on filtre la liqueur et on la fait passer au ton violet en ajoutant quelques gouttes de bicarbonate sodique. Toutes les réactions suivantes, sauf celle de l'indigo, doivent être tentées sur le liquide ainsi préparé. Les titres et les volumes des liqueurs servant de réactifs doivent être pris très exactement.

- (A) — On met à part a liqueur vineuse violacée obtenue après collago. On continue à laver le précipité albumineux jusqu'à ce que les liqueurs de lavage coulent incolores. Deux cas peuvent alors se présenter.
- (B) — 2 centimètres cubes de vin suspect collé sont traités par 6 à 8 centimètres cubes d'une solution de carbonate de sodium au 200°.
- (C) — On porte à l'ébullition le mélange lilas ou vineux de l'essai répondant aux réactions (B) (a).
- (D) — On traite 4 centimètres cubes du vin collé ayant répondu à l'essai (C) (a) par 2 centimètres cubes d'une solution d'alun à 10 p. 100 et 2 centimètres cubes d'une solution à 10 p. 100 de carbonate de sodium cristallisé. On jette sur un filtre. On examine la laque insoluble et la liqueur filtrée.
- (E) — 4 centimètres cubes du vin ayant subi l'essai (C) (b) sont traités par 2 centimètres cubes d'alun à 10 p. 100; on ajoute 2 centimètres cubes de carbonate de sodium à 10 p. 100 et l'on filtre.
- (F) — 2 centimètres cubes de vin collé sont traités par 1 centimètre cube de sous-acétate de plomb à 15 degrés Baumé. On agite, on filtre.
- (a) — La précipité dû au collage et retenu par le filtre reste après lavage de couleur vineuse, lilas ou lilas marron. *On passe à l'essai (B).*
- (b) — Le précipité est bien violacé ou bleu. On le détache du filtre, on le délaie dans de l'eau et l'on sature avec soin par du carbonate potassique étendu. On obtient ainsi un mélange de couleur bleu foncé, et après la filtration une liqueur bleue. — Une partie du précipité non saturé de carbonate alcalin, bouillie avec de l'alcool, donne une liqueur bleue et non rose. *Indigo.*
- (a) — Le mélange avec le carbonate vire au lilas ou au violet; quelquefois seulement il prend une teinte vineuse ou violacée. *On passe à l'essai (C)*
- (b) — Le mélange vire au vert bleuâtre avec ou sans très légère teinte vineuse. *On passe à l'essai (L).*
- (a) — L'essai reste coloré en rose ou en lilas vineux. *On passe à l'essai (D).*
- (b) — Le lilas et le ton vineux disparaît (il peut être remplacé dans le cas du phytolacca par du marron). *On passe à l'essai (E).*
- (a) — Laque lilas passant peu à peu au rose roux à l'air. Liqueur filtrée grisâtre avec teinte marron. Le bicarbonate de sodium à 8 p. 100 avive à chaud la teinte rouge. *Pernambouc.*
- (b) — *Laque vineuse violacée.* Liqueur filtrée vert bouteille, brun, marron faible si le campêche était plus abondant. L'ébullition avec le bicarbonate de sodium donne une solution d'un beau violet. . *Campêche.*
- (c) — Laque bleuâtre ou bleu verdâtre légèrement rosé. — Liqueur filtrée lilas. L'ébullition avec le bicarbonate ne fait pas disparaître entièrement cette teinte; l'eau de chaux laisse persister le rose à froid. . *Cochenille.*
- (d) — Laque vert bleuâtre. — Liqueur presque incolore. L'ébullition avec le bicarbonate sodique fait passer la liqueur au ton thé foncé. *Vins naturels de quelques cépages.*
- (a) — La liqueur filtrée est d'un ton lilas ou vineux. *On passe à l'essai (F).*
- (b) — La liqueur filtrée est vert bouteille ou vert marron. *On passe à l'essai (G).*
- (a) — La liqueur filtrée passe rose. *Phytolacca.*
- (b) — La liqueur qui filtre passe jaunâtre ou de teinte rousse. . . . *Betterave fraîche.*

- (G) — La laque lumineuse obtenue par l'essai (E) (b) était
- (H) — On prend 2 nouveaux centimètres cubes de vin primitif ayant répondu à l'essai (G) (a), on les traite par 2 centimètres cubes d'une solution de bicarbonate de soude à 8 p. 100 chargée de gaz carbonique.
- (I) — Après l'essai (G) (b) on traite 5 centimètres cubes de vin collé par quelques gouttes d'eau de baryte en petit excès; on porte à l'ébullition, on laisse refroidir, on agite avec 10 centimètres cubes d'éther acétique. On filtre l'éther, on l'évapore doucement.
- (K) — Un nouvel échantillon de vin suspect est traité suivant (B) par le carbonate de sodium.
- (L) — Le mélange de vin et de carbonate de sodium provenant de l'essai (B) (b) est porté à l'ébullition.
- (M) — On traite le vin ayant répondu à l'essai (L) (b) par l'alun et le carbonate de sodium comme il est dit plus haut en (D); on filtre.
- (a) Bleu foncé. *On passe à l'essai (H).*
- (b) — Verte, vert rosé, ou vert très légèrement bleuâtre. *On passe à l'essai (I).*
- (a) — La liqueur reste un instant lilas et passe presque aussitôt au gris bleuâtre. Un échantillon nouveau traité comme ci-dessus par le carbonate de sodium et bouilli devient gris sombre verdâtre. *Sureau.*
- (b) — La liqueur garde une teinte lilas ou marron sale. Le carbonate de sodium employé comme ci-dessus tend à la décolorer *Niètte.*
- (a) — La liqueur aqueuse provenant de l'évaporation de l'éther devient rose ou violacée, et teint la soie. La soie teinte touchée par HCl concentré se décolore (*fuchsine*). — Elle passe au violet, au bleu foncé, enfin au vert (*safranine*). — Elle passe au bleu indigo, puis au jaune feuille morte (*mauvaniline*). — Elle se décolore difficilement par HCl, blanchit par l'action de l'eau et du zinc à 100 degrés et se recoloré à l'air (*chrysotoluidine*). — La soie teinte en brun vire au rouge brun par HCl (*brun d'aniline*). *Fuschine et colorants dérivés de la houille.*
- (b) — La liqueur d'évaporation de l'éther ne rougit pas, ou sa teinte légère ne se fixe pas sur soie après lavage. *On passe à l'essai (K).*
- (a) — Le mélange verdâtre, vert bleuâtre (quelquefois très légèrement violacé), tend à se décolorer quand on le chauffe. *Par l'acétate d'alumine étendu, il reste violet vineux. Vin naturel.*
- (a) — Avec les caractères généraux ci-dessus, la liqueur vineuse prend par le borax une couleur vert foncé bleuâtre; par la réaction (E) on obtient une laque vert bouteille foncé. Le vin rose par l'acétate d'alumine. *Vin teinturier.*
- (b) — Le mélange gris jaunâtre, légèrement violacé le plus souvent, passe à une teinte rousse quand on le chauffe. Par quelques gouttes d'aluminate de potasse il reste rose. — Par l'acétate d'alumine étendu, il passe au violet bleuâtre. *Par le borax il prend une teinte grise avec pointe de lilas. Myrtille.*
- (a) — Il se colore en violet ou lilas violet. *Campêche.*
- (b) — Il tend à se décolorer en passant au jaune-verdâtre, au vert sombre ou marron. *On passe à l'essai (M).*
- (a) — La couleur du liquide filtré est lilas. *Phytolacca.*
- (b) La liqueur filtrée passe au vert bouteille ou au vert marron. *On passe à l'essai (N).*

(N) — Du vin collé ayant répondu à l'essai (M) (b), on prend 2 centimètres cubes que l'on mêle avec 3 centimètres cubes d'une solution de borax saturée à 15 degrés.

- (a) — La liqueur garde une teinte vineuse ou violacée. *On passe à l'essai (O).*
 (b) — La liqueur prend un ton gris bleuâtre, gris verdâtre, quelquefois avec une légère pointe de violet. *On passe à l'essai (P).*

(O) — Un échantillon de vin ayant répondu à l'essai (N) (a) est traité par l'alun et le carbonate de sodium comme il est dit en (D).

- (a) — La laque alumineuse est bleu violacé. *Sureau, Hièble.*
 (b) — La laque alumineuse est verdâtre ou vert bleuâtre; la liqueur filtrée est vert bouteille clair; un essai par le bicarbonate de soude, comme en (H), passe au jaunâtre sale. *Troëne.*
 (c) — La laque lumineuse est vert cendré ou rosé; la liqueur passe au vert bouteille avec pointe de marron ou de rose. Par le bicarbonate de sodium, comme il est dit ci-dessus, l'essai devient gris foncé à chaud. *Myrtille.*

(P) — Un échantillon de vin collé ayant répondu à l'essai (M) (b) est traité par l'ammoniaque et l'éther comme il est dit en (I).

- (a) L'éther étant évaporé, la liqueur qui reste devient rose par l'acide acétique. *Fuchsine.*
 (b) — La liqueur ne rosit pas par l'acide acétique. *On passe à l'essai (R).*

(R) — Le vin ayant répondu à l'essai (P) (b) est traité par son volume d'une solution d'acétate d'alumine marquant 2 degrés au pèse-acide *Beaumé*.

- (a) — La teinte du mélange reste vineuse (*Myrtille, vin naturel*). On différencie comme il est dit en (K).
 (b) — La teinte du mélange devient violacée, bleuâtre. *On passe à l'essai (S).*

(S) — Le vin ayant répondu à l'essai (R) (b) est traité par l'alun et le carbonate de sodium comme il est dit en (D); au bout de quelques minutes on jette sur le filtre.

- (a) Laque vert clair, légèrement bleutée et rosée, liqueur filtrée vert bouteille clair avec pointe de marron. Par le borax employé comme il est dit en (N) on obtient une coloration vineuse. Par l'addition de son volume d'ammoniaque (10 pour 100 parties d'eau) on obtient une coloration gris jaunâtre. *Myrtille.*
 (b) — Laque verte légèrement bleuâtre, sans rose. Liqueur filtrée vert bouteille sans marron. Par le borax, employé comme ci-dessus, liqueur gris bleu verdâtre. Par addition d'ammoniaque, comme il vient d'être dit, coloration vert bouteille sombre. *Marve noire.*

VINAICRE

Syn. anglais, Vinegar.
 — allemand, Veinessig.

Le vinaigre est de l'acide acétique dilué dont la force, la saveur et la composition varient selon l'origine du produit. Le meilleur vinaigre est obtenu en exposant le vin à l'ac-

tion de l'air à une température convenable. On peut aussi convertir en vinaigre la bière, le cidre, le poiré et les liquides alcooliques ou sucrés. 124 de sucre, 10 de levûre de bière et 86 parties d'eau, exposées à l'air pendant un mois environ donnent du vinaigre de bonne qualité.

On fabrique aussi une grande quantité de vinaigre par la distillation du bois. Il est connu alors sous le nom d'acide pyroligneux,

L'acide acétique pur est solide jusqu'à 16° 8.

A cette température, il se transforme en un liquide incolore d'une densité de 1,065. Il possède une odeur caractéristique particulière, et il est aussi corrosif que les acides minéraux les plus énergiques.

L'acide acétique est soluble en toute proportion dans l'eau; il bout à 120°; sa vapeur est inflammable et brûle avec une flamme bleue. L'acide acétique qui contient seulement un équivalent d'eau a une densité de 1,065; celui qui contient 30 p. 100 d'eau a une densité de 1,079 qui est sa densité maximum; si on le dilue avec une quantité d'eau plus grande, sa densité est la même que lorsqu'il ne contient qu'un équivalent d'eau, comme le montre la table suivante dressée par M. *Mollerat* :

Densité	Proportion d'eau p. 100.
1,0650.	0,0
1,0742.	10,0
1,0770.	22,5
1,0791.	32,5
1,0763.	45,0
1,0742.	55,0
1,0721.	66,5
1,0758.	97,5
1,0637.	108,5
1,0630.	112,2

Cette table montre que la force de l'acide acétique ne peut pas être estimée d'après sa densité.

Le vinaigre est souvent falsifié de différentes manières, à savoir : par dilution avec de l'eau ou avec du vinaigre de qualité inférieure, ou par addition d'acide pyroligneux ou acide sulfurique,

On augmente souvent sa saveur piquante en le faisant macérer avec des *substances acres*, comme le poivre de Cayenne, le poivre long, les semences de moutarde, etc. On lui mélange aussi quelquefois des *sels métalliques*, du sel commun, etc.

La seule méthode exacte pour déterminer la proportion

d'acide contenu dans le vinaigre, consiste à déterminer la quantité de carbonate de soude sec nécessaire pour la saturer.

Soubeiran dit que 100 parties de vinaigre de bonne qualité (vinaigre d'Orléans) sont saturées par 10 parties de carbonate de potasse, etc.

On peut faire une liqueur d'essai en dissolvant 100 grammes de carbonate de soude sec dans de l'eau distillée, de façon à obtenir un litre de solution, puis on fait un essai alcalimétrique (voir *Alcalimétrie*).

Acide sulfurique. — On prend un poids connu de vinaigre à essayer, 540 centimètres cubes par exemple. On fait évaporer à 100° jusqu'à ce qu'il n'en reste que 50 centimètres cubes; on laisse refroidir la capsule, et on ajoute cinq à six fois son volume d'alcool, puis on agite bien le tout avec une baguette de verre. On filtre alors la liqueur afin de séparer les sulfates insolubles, et on ajoute à la liqueur filtrée une solution de chlorure de baryum. Si le vinaigre contient de l'acide sulfurique, il se produira un précipité de sulfate de baryte; on humecte ce précipité avec de l'acide nitrique, on filtre, on lave, on sèche, on calcine légèrement, et on pèse. 117 de sulfate de baryte anhydre représentent 40 d'acide sulfurique anhydre, ou 1 gramme de sulfate de baryte contient 0,34572 d'acide sulfurique.

Lorsqu'on a besoin de résultats moins exacts, on peut se dispenser de faire évaporer le vinaigre. Pour cela, on le traite par l'alcool, et on peut immédiatement estimer la proportion d'acide sulfurique en versant du chlorure de baryum dans une quantité connue de vinaigre, jusqu'à ce qu'il cesse de se produire un précipité; puis on traite ce précipité comme il a été dit ci-dessus.

M. *Payen* a donné le procédé suivant pour reconnaître la présence d'un acide minéral (acide sulfurique, chlorhydrique ou nitrique):

On délaie 0,5 de fécule dans 100 centimètres cubes de vinaigre à essayer, puis on fait bouillir pendant une demi-heure environ. Si le vinaigre ne contient pas un des acides minéraux ci-dessus, l'addition d'un peu d'iode donnera au liquide refroidi une coloration bleu foncé, tandis que s'il en renferme, il n'y aura pas de coloration.

Ce procédé est basé sur la propriété que possèdent ces acides de convertir la fécule en dextrine, puis en glucose, qui ne bleuissent pas par l'iode. On reconnaît ainsi 2 ou 5 millièmes d'acide sulfurique.

M. *J.-H. Huber* met à profit la coloration que l'acide molybdique prend avec l'acide sulfurique dans certaines conditions. On évapore sur une lame de platine quelques

gouttes d'eau saturée et parfaitement neutre de molybdate d'ammonium. On ajoute ensuite quelques gouttes de vinaigre à examiner, et l'on évapore de nouveau sur un bec *Bunsen* de manière que la substance reste encore humide. En soufflant alors sur la lame, on voit apparaître une coloration bleuâtre, manifeste, si le vinaigre contient de l'acide sulfurique; cette coloration disparaît par la chaleur et apparaît de nouveau si l'on refroidit la lame en soufflant dessus. (*Société chimique*, 55, 95, 1881.)

Acide pyroligneux. — Cette fasicification est très commune; on peut toujours reconnaître l'acide pyroligneux à son odeur et à sa saveur empyreumatique qui sont très caractéristiques. Cet acide du reste n'est pas nuisible. On reconnaît sa présence dans le vinaigre à l'absence de *tartre* et de glucose, et à la présence d'un peu de substance brune, amère, ainsi que des sels de soude que renferme presque toujours l'acide pyroligneux.

Substances âcres. — Le poivre de Cayenne, les semences de moutarde et d'autres substances âcres, sont quelquefois mélangées au vinaigre pour lui donner une force factice. On en reconnaît la présence en saturant l'acide par un alcali. L'acidité du vinaigre étant ainsi détruite, la saveur âcre des substances employées restera seule perceptible.

Sels. — On reconnaît parfois des sels métalliques dans le vinaigre, principalement ceux de cuivre, de plomb, de zinc, et qui proviennent généralement des appareils employés dans la fabrication de cet acide. On reconnaît la présence du *plomb* au précipité jaune produit par l'iodure de potassium ou par le chromate de potasse, lorsqu'on traite le vinaigre par ces réactifs. Le précipité produit par le premier de ces réactifs est soluble dans l'eau chaude, ainsi que dans un grand excès de réactif; le précipité produit par le chromate de potasse est soluble dans une solution de potasse pure, et si on le met digérer avec de l'ammoniaque, il devient d'une couleur rougeâtre ou rouge orange. On ne doit employer ce dernier réactif que dilué. Si le vinaigre contient du plomb, on aura un précipité noir en traitant le vinaigre par un courant d'hydrogène sulfuré.

Le *cuivre* est également précipité en noir par l'hydrogène sulfuré; dans ce cas, on décolore une portion de vinaigre par le noir animal; en le traitant par l'ammoniaque, il revendra bleu, brun ou rouge cramoisi par le ferrocyanure de potassium. La présence du zinc peut-être décelé au moyen du ferrocyanure de potassium qui donnera un précipité. Mais le meilleur moyen de mettre la présence de ce métal en évidence consiste à neutraliser le vinaigre par l'ammoniaque, à filtrer et à essayer cette liqueur ammoniacale par

le sulfhydrate d'ammoniaque. Si on obtient un précipité blanc, on peut conclure à la présence du *zinc*. La plus petite proportion, — une trace, — de fer suffit pour donner une couleur grise au précipité, et si la proportion du fer est plus considérable le précipité est noir.

Proportion d'extrait obtenu par l'évaporation de bon vinaigre de vin. — Selon MM. Jules Garnier et Harel, l'évaporation de 100 grammes de douze échantillons de vinaigre pur ont donné :

	gr.		gr.		
1.	100 gr. —	2,5	7.	100 gr. —	2,0
2.	—	1,7	8.	—	1,8
3.	—	2,2	9.	—	1,0
4.	—	2,1	10.	—	2,3
5.	—	2,0	11.	—	1,7
6.	—	2,2	12.	—	2,4

Le minimum d'extrait produit par le vinaigre de vin pur est par conséquent de 1 p. 100, et le maximum de 2,4 p. 100, la moyenne étant de 2,05 p. 100.

Ces résultats peuvent jusqu'à un certain point indiquer si le vinaigre de vin à essayer est pur ou fraudé, car la quantité d'extrait retiré du vinaigre fraudé est toujours beaucoup plus considérable. Le vinaigre de vin donne moins d'extrait que les autres vinaigres et, de plus, si on traite son extrait par l'alcool, il se dissoudra presque entièrement en laissant un résidu de tartre, tandis que le vinaigre de glucose laisse après évaporation un résidu peu soluble dans l'alcool et reste mou et visqueux.

Vinaigres de bière, de cidre et de poiré. — Ces vinaigres se distinguent du vinaigre de vin en ce qu'ils ne contiennent pas de tartre et que leur pouvoir saturant est très inférieur à celui du vin déduction faite de l'acide sulfurique ou des autres acides qu'ils peuvent contenir.

ZINC

Syn. anglais, Spelter.
— allemand, Zink.

On retire le zinc principalement de deux minerais : la *blende* qui est un sulfure de zinc et la *calamine* qui est du carbonate de zinc.

Ce dernier minerai est le plus abondant et fournit par conséquent la plus grande partie du zinc du commerce. Cependant la *blende* est le minerai généralement employé en Angleterre (à la ligne). Les principaux sont ceux d'*Iserlohn*,

de *Silésie*, de la *Vieille-Montagne*, de *Chine*, et de l'*Amérique du Nord*.

Le zinc du commerce, quelle que soit son origine, n'est jamais pur, il contient ordinairement environ 1 p. 100 de fer, de plomb, et quelquefois aussi du carbone, du cuivre, du cadmium et de l'arsenic.

La proportion du fer contenue dans le zinc s'élève quelquefois à 5 ou 6 ou même 8 ou 10 p. 100 ; la plus faible de ces proportions le rend impropre à certains usages ; à cet état, il est difficile à laminier et presque impropre à la fabrication du fer *galvanisé*.

Ces impuretés proviennent principalement des minerais qui ont fourni le zinc ; mais ce fer, quand il se trouve dans d'aussi fortes proportions, provient de l'appareil employé pour fondre le minerai dans le procédé belge et dans lequel le zinc volatilisé se condense dans des récipients de fer fondu où il reste à l'état liquide pendant plusieurs heures. Pendant ce temps il s'empare d'une grande quantité de fer. Ce procédé est celui employé dans l'établissement considérable de la *Vieille-Montagne*, et le zinc qui y est fabriqué contient par conséquent toujours du fer, quelquefois dans une grande proportion. Dans le procédé appelé *procédé silésien*, employé à *Stolberg* près d'*Aix-la-Chapelle* et en *Silésie*, les moufles et les condensateurs sont en argile ; le zinc qui s'écoule graduellement de ces condensateurs est refondu (au moins à *Stolberg*) dans des récipients d'argile ; aussi, le zinc de cet établissement est-il d'une remarquable pureté à ce point de vue.

Pour déterminer la quantité d'impuretés contenues dans le métal, on procède de la manière suivante :

On dissout un certain poids (29,5 par exemple) du métal, dans un léger excès d'acide chlorydrique. S'il reste un résidu noir insoluble, c'est du carbone qu'on sépare par filtration, qu'on lave et qu'on pèse.

Dans la liqueur acide filtrée, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré en excès et on laisse le tout au repos pendant quelque temps, dans un lieu modérément chauffé ; s'il se trouve du *plomb*, du *cuivre*, du *cadmium* et de l'*arsenic*, ils seront précipités à l'état de sulfure et pourront être séparés par filtration.

On fait bouillir la liqueur filtrée qui contient le zinc et le fer jusqu'à ce que toute odeur d'hydrogène sulfuré ait disparu, puis on ajoute un peu d'acide nitrique pour peroxyder le fer et on fait bouillir le tout. Quand la liqueur qui ne doit pas contenir un excès d'acide (si cela était, on évaporerait pour chasser l'excès) est refroidie, on ajoute un excès de carbonate de baryte pulvérisé et on agite bien le tout.

On laisse reposer, et après une heure, le peroxyde de fer sera complètement déposé à l'état de carbonate basique de fer, mélangé à un excès du carbonate de baryte employé. On recueille alors le précipité sur un filtre et on le lave.

On ajoute de l'acide sulfurique dilué à la liqueur filtrée pour précipiter la baryte en solution et après avoir séparé par filtration le sulfate de baryte, on précipite à l'état de carbonate de zinc la liqueur filtrée qui ne contient plus que de l'oxyde de zinc en y versant un excès de solution de carbonate de soude ; on fait bouillir le tout et on recueille sur un filtre le carbonate de zinc produit qu'on calcine fortement ; l'acide carbonique se dégage, puis on pèse l'oxyde de zinc qui reste ; 40 d'oxyde de zinc contiennent 52 grammes de métal, ou chaque gramme d'oxyde de zinc contient 0,80128 de zinc. On détermine la proportion des impuretés par la différence de poids.

Analyse des minerais de zinc. — Beaucoup de minerais renferment accidentellement du zinc ; dans quelques-uns, — par exemple dans la *galène* (sulfure de plomb), la proportion du zinc est quelquefois assez considérable, pour en permettre la séparation qu'on effectue dans ce cas par simples lavages. On peut ainsi séparer économiquement et très rapidement les deux minerais à cause de leur différence de densité.

Les principaux minerais de zinc, comme nous l'avons dit, sont la blende et la calamine et ce sont les seuls minerais exploités.

La blende est un sulfure de zinc naturel. On la rencontre généralement en masses amorphes, de structure lamellaire ou fibreuse, cassante, généralement noire ou verdâtre ; fréquemment, cependant, elle est brune ou couleur de rouille, quelquefois aussi, mais rarement, elle est jaune.

La blende se rencontre rarement à l'état de pureté ; elle est en général souillée par des *sulfures de fer*, de *cadmium*, de *plomb*, de *cuivre* et d'*arsenic* ; elle contient aussi habituellement de l'*alumine*, de la *silice*, de la *magnésie* et du *fluorure de calcium*.

Quand la blende est retirée de la galène, il est important de s'assurer si elle est bien préparée, et si elle a été convenablement séparée du sulfure de plomb, car cette dernière substance possède une action très destructive sur les moules dans lesquels s'effectue la réduction.

En Angleterre, la blende bien préparée contient quelquefois jusqu'à 92 p. 100 de sulfure de zinc, 6 p. 100 de proto-sulfure de fer et 2 p. 100 de matières terreuses ; sa densité varie de 5,6 à 4,0. La blende contient en moyenne de 50 à 52 p. 100 de zinc.

L'analyse de ce minerai se fait de la manière suivante.

On réduit en poudre très fine un poids déterminé de minerai, — 29,5 par exemple, — et on les dissout dans l'acide nitrique pur ou dans l'eau régale à l'aide de la chaleur. Les sulfures sont oxydés, une partie du soufre se convertit en acide sulfurique tandis qu'une autre partie se sépare d'abord sous forme de flocons gris, mais qui, sous l'influence de l'acide bouillant, s'agglomèrent graduellement en masses et qui prennent finalement une couleur jaune pur. On prolonge la digestion dans l'acide jusqu'à ce qu'on obtienne ce résultat. On jette alors le tout sur un filtre qui retient non seulement ce soufre indissous, mais encore la silice qui était contenue dans le minerai.

Ces substances insolubles sont alors lavées et desséchées à une douce chaleur, puis les morceaux de soufre et la silice peuvent être pesés séparément.

Après avoir pesé le soufre, on le volatilise dans un petit creuset de platine taré; s'il reste un résidu fixe, il est formé de l'oxyde du métal avec lequel le soufre était combiné ou de quelqu'autre substance insoluble provenant de la gangue.

On fait alors passer à travers la liqueur filtrée un courant d'hydrogène sulfuré, s'il se produit un précipité noir, c'est un indice de la présence du *plomb* ou du *cuivre*, si le précipité est jaune, il est dû à la présence de l'*arsenic* ou de l'*oxyde de cadmium*; mais quel que soit le précipité, on le sépare par filtration, on le lave et on le conserve pour un essai ultérieur dans le cas où l'on désirerait déterminer plus tard sa nature et sa proportion.

On fait ensuite bouillir la liqueur filtrée jusqu'à ce que toute odeur d'hydrogène sulfuré ait disparu, puis on la sursature par l'ammoniaque. Cet excès d'ammoniaque produit d'abord un précipité d'oxyde de zinc et de peroxyde de fer, mais l'oxyde de zinc se redissout dans l'excès d'ammoniaque, tandis que le peroxyde de fer reste sur le filtre à l'état insoluble.

Comme ce dernier retient une certaine quantité d'oxyde de zinc, on redissout immédiatement le peroxyde de fer dans une petite quantité d'acide chlorhydrique. On ajoute de nouveau de l'ammoniaque en quantité suffisante pour neutraliser exactement l'acide; dès que quelques flocons bruns rougeâtres de peroxyde de fer apparaissent, et qu'ils ne se redissolvent pas en chauffant la liqueur, on ajoute du succinate de fer qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave; puis on ajoute la liqueur filtrée à celle obtenue précédemment.

On traite par le sulfhydrate d'ammoniaque toute la

liqueur filtrée qui est fortement ammoniacale, *claire et incolore*; le zinc est précipité à l'état de sulfure de zinc. On laisse complètement reposer ce précipité qui est blanc et volumineux, puis on décante la liqueur et, on jette le précipité sur un filtre.

Il est nécessaire d'opérer ainsi, car autrement le sulfure de zinc obstruerait rapidement les pores du papier filtré, ce qui rendrait la filtration excessivement lente. Au contraire en décantant la liqueur claire surnageante, la filtration s'opère très rapidement.

On lave le précipité avec l'eau à laquelle on a ajouté un peu de sulfhydrate d'ammoniaque, et on le laisse digérer, pendant qu'il est encore humide, avec le filtre dans l'acide chlorhydrique concentré; il s'y dissout avec dégagement d'hydrogène sulfuré. On laisse digérer le tout dans l'acide jusqu'à ce que toute odeur d'hydrogène sulfuré ait disparu, on filtre la liqueur et on lave le filtre avec de l'eau chaude.

L'oxyde de zinc contenu dans la liqueur filtrée est alors précipité au moyen du carbonate de soude. Cependant, comme la liqueur filtrée contient une grande proportion de sels ammoniacaux, on doit ajouter du carbonate de soude en quantité suffisante pour les décomposer, puis on fait évaporer le tout à siccité dans un vase incliné à 45°, pour éviter des pertes par projection. On ajoute de nouvelles quantités de carbonate de soude aussi longtemps qu'une bande de papier de curcuma brunit lorsqu'elle est maintenue dans la vapeur qui s'échappe du flacon; ou bien aussi longtemps qu'on observe des fumées blanches lorsqu'on introduit dans cette vapeur une baguette humectée avec de l'acide chlorhydrique légèrement dilué.

L'addition de carbonate de soude à la liqueur ne produit d'abord aucun précipité, mais par l'ébullition, et comme les sels ammoniacaux qui se trouvent en solution se décomposent graduellement, il apparaît un précipité blanc de carbonate de zinc.

On traite par l'eau bouillante la masse sèche qui reste après l'évaporation et on filtre; on lave à l'eau chaude puis on dessèche le carbonate de zinc qui se trouve sur le filtre, on le calcine fortement dans un creuset de platine et on pèse l'oxyde de zinc qui reste.

On ne doit pas oublier d'essayer par le sulfhydrate d'ammoniaque la liqueur séparée par filtration du carbonate de zinc précipité par le carbonate de soude, car s'il se produisait un précipité blanc volumineux, ce serait une preuve que tous les sels ammoniacaux n'ont pas été décomposés et que, par conséquent, la liqueur contient encore du zinc.

Dans ce cas, on sépare le précipité ainsi produit et on le traite comme il a été dit ci-dessus.

Les substances terreuses sont contenues dans la liqueur séparée par filtration du sulfure de zinc produit par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Calamine. — C'est le minerai de zinc le plus abondant; il contient souvent du *silicate de zinc* du *carbonate de zinc*, du *carbonate de cuivre*, des *pyrites de fer* et de la *galène*.

Nous donnons ici la composition des minerais de calamine.

COMPOSANTS.	SILICATE andrydre de New- Jersey.	SILICATE andrydre de la Vieille- Montagne.	CALAMINE de la Vieille- Montagne.	CALAMINE de Stelberg.	CALAMINE électrique de Busgaw.
Oxyde de zinc.	7,13	63,2	5,4	2,1	66,4
Silice.	25,0	25,6	2,9	3,3	26,2
Eau.	»	1,0	0,6	0,8	7,4
Oxyde de manganèse. . .	2,7	»	»	»	»
Carbonate de zinc. . . .	»	»	89,0	60,0	»
Oxyde de fer.	0,7	4,8	3,9	27,0	»
Sulfure de fer.	»	»	»	1,4	»
Argile.	»	3,4	»	3,4	»
Magnésie.	»	»	»	2,0	»

L'analyse de ces minerais est la même que pour la blende, excepté qu'au lieu d'acide nitrique ou d'eau régale, on doit employer de l'acide chlorhydrique.

Carbonate de zinc commercial. — Le carbonate de zinc du commerce, ne contient souvent que des traces de cette substance, car souvent on y ajoute une grande proportion de sulfate de baryte et quelquefois le soi-disant *carbonate de zinc* est remplacé complètement par du *sulfate de baryte* ou du *carbonate de chaux* ou du *sulfate de plomb*. On reconnaît ces fraudes en traitant l'échantillon par l'acide chlorhydrique qui dissout les carbonates de zinc et de chaux, mais laisse intact les sulfates de baryte et de plomb. On jette le tout sur un filtre et on ajoute d'abord un excès d'ammoniaque qui précipite la chaux à l'état d'oxalate de chaux tandis que le zinc reste en solution. On sépare par filtration l'oxalate de chaux; on le lave, on le sèche et on le chauffe de manière à le convertir en carbonate de chaux, puis on le pèse sous cette forme.

La liqueur ammoniacale séparée par filtration de l'oxalate de chaux est alors traitée par le carbonate de soude afin de précipiter le zinc à l'état de carbonate ou bien il peut être précipité à l'état de sulfure par le sulfhydrate d'ammoniaque;

dans ce cas, on opère de la manière décrite pour l'analyse de la blende.

Pour reconnaître si la portion insoluble dans l'acide chlorhydrique est formée par du sulfate de baryte ou de plomb, on l'humecte avec du sulfhydrate d'ammoniaque ; si c'est du sulfate de plomb, il deviendra noir, si c'est du sulfate de baryte, il restera blanc.

Sulfate de zinc commercial. — On le rencontre dans le commerce en cristaux incolores rhombiques, droits, inaltérables ou légèrement efflorescents à l'air ; il est inodore, d'une saveur styptique et métallique, soluble dans deux fois et demi son poids d'eau à 15° et dans son poids d'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool ; la densité de ses cristaux est de 1,912.

Cependant, on trouve souvent le sulfate de zinc du commerce en masses quelquefois cristallines, quelquefois amorphes et compactes ; cela provient de ce qu'on l'a fondu dans son eau de cristallisation puis coulé dans des moules.

On l'obtient généralement en grillant de la blende (sulfure de zinc) ; elle contient habituellement de la *magnésie* et des traces de *fer* et de *cuivre*.

On obtient aussi le sulfate de zinc par l'action de l'acide sulfurique sur le zinc provenant des piles employées dans la galvanoplastie.

Le sulfate de zinc pur doit être complètement soluble dans l'eau ; si on ajoute de l'ammoniaque à sa solution, il se produit d'abord un précipité blanc mais qu'un excès de réactif doit complètement redissoudre.

On met en évidence la présence du fer en dissolvant une certaine quantité de l'échantillon, puis en y ajoutant un excès d'ammoniaque qui donnera un précipité brun rougeâtre de peroxyde de fer.

Pour déterminer la quantité du fer, on dissout dans l'eau un certain poids du sel, on acidule la solution avec l'acide chlorhydrique et on ajoute un excès de solution de chlorhydrate d'ammoniaque ; on verse alors avec précaution de l'ammoniaque jusqu'à ce que quelques flocons de peroxyde de fer apparaissent, puis on complète la précipitation du fer au moyen d'une solution de succinate neutre d'ammoniaque qui produit un précipité volumineux de persuccinate de fer ; on recueille ce précipité sur un filtre, on le sèche, on le calcine et on le pèse à l'état de peroxyde de fer.

On traite ensuite la liqueur séparée par filtration du peroxyde de fer par le sulfhydrate d'ammoniaque et on fait l'analyse exactement comme il a été dit à l'article *Zinc et Minerais de zinc*.

Lorsqu'il ne s'y trouve qu'une trace de fer, il peut

arriver que l'ammoniaque ne donne rien ; mais dans ce cas, le précipité produit par le sulfhydrate d'ammoniaque au lieu d'être blanc est gris ou noir.

Pour reconnaître une trace de fer, on dissout une partie de l'échantillon dans l'eau, on ajoute de l'acide nitrique, on porte à l'ébullition et on neutralise l'acide aussi exactement que possible par l'ammoniaque puis on traite par une infusion de noix de galle qui produira une coloration noire (encre) s'il y a du fer.

Pour reconnaître le *cuivre*, on verse un léger excès d'ammoniaque dans la solution du sel à essayer ; s'il y a production d'une belle couleur bleue, on conclura à la présence du cuivre ; on peut aussi reconnaître ce métal en acidifiant d'abord la solution du sel par l'acide chlorhydrique, puis en la traitant par l'hydrogène sulfuré ; on aura un précipité noir. S'il ne s'y trouve qu'une trace de cuivre, le précipité au lieu d'être noir sera brun foncé.

Si le sulfate de zinc contient de la magnésie, on traite la liqueur séparée par filtration du sulfure de zinc par le phosphate de soude, qui donnera un précipité de phosphate double d'ammoniaque et de magnésie.

GLOSSAIRE

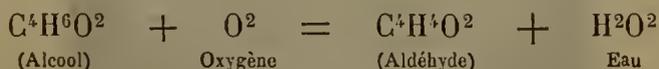
AVEC UNE DESCRIPTION SUCCINTE DE QUELQUES-UNES
DES MANIPULATIONS CHIMIQUES LES PLUS
IMPORTANTES

AFFINITÉ. — On appelle affinité, l'attraction spécifique qui existe entre les molécules des corps de différente nature, et qui tend à les unir de manière à former des composés de constitution définie, qui ne peuvent être détruits par des moyens mécaniques et dont les propriétés diffèrent chez la plupart des éléments qui les ont produits.

ALDÉHYDE. — Le terme *Aldéhyde* est une contraction de mots qui signifie : alcool déshydrogéné (*alcohol deshydrogenatus*).

En effet, un aldéhyde est un corps qui dérive d'un alcool par élimination d'hydrogène.

La formation de l'aldéhyde vinique par l'oxydation incomplète et par suite déshydrogenation de l'alcool est exprimée par l'équation suivante :



c'est-à-dire que l'alcool, par l'absorption de deux équivalents d'oxygène, perd l'hydrogène pour former l'eau, et est converti en aldéhyde.

L'aldéhyde ordinaire est un liquide incolore, très fluide, combustible, et doué d'une odeur éthérée suffocante. Il bout à 21°, et il est miscible avec l'eau, l'alcool et l'éther.

AMIDON. — Substance qui se trouve universellement répandue dans le règne végétal et aussi dans l'organisme animal. Il se rencontre dans les semences, les racines, les tubercules et les écorces, dans les fruits pulpeux et dans le suc exprimé de la plupart des végétaux.

L'amidon ordinaire provient de la farine de blé; la fécule ou amidon de pomme de terre s'extrait de ce tubercule, le tapioca de la racine du *Jatropha manihot*; l'arrow-root, du *Maranta arundinacea*, le sagou, de la tige et du sommet du *Sagus farinifera*, *S. Rumphii*. Toutes ces substances sont de simples variétés identiques à l'amidon, au point de vue de leur composition chimique.

Si on mélange de la farine à de l'eau et qu'on malaxe le tout dans un nouet de toile, un liquide blanchâtre passera à travers la toile et par le repos laissera déposer de l'amidon. La substance retenue par le nouet est appelée *gluten*. Cette substance est blanche et insoluble dans l'eau; elle est azotée et constitue la partie la plus nutritive de la farine.

L'amidon est une poudre blanche, douce au toucher, qui craque entre les doigts. Examiné au microscope, il paraît être constitué par des grains transparents, ovoïdes; la grandeur de ceux-ci varie selon les plantes qui l'ont fourni, ceux de la pomme de terre sont les plus gros; ceux des légumineuses, tels que les pois, sont plus petits et ceux du blé et du riz sont plus petits encore.

Quand on examine la fécule de pomme de terre au mi-



Fig. 43,

croscopie, elle présente l'aspect indiqué dans la figure 43. Chaque grain présente à sa surface un point particulier *a* qu'on nomme le *hile* et autour duquel la matière se dispose en couches ou *strata* concentriques, avec une certaine régularité.

Si l'on comprime un grain entre deux lames de verre, il se brisera en plusieurs fragments (*fig. 44*), les plans de cassure ayant leur intersection commune dans le hile. Chaque grain consiste en une succession de minces pellicules qui peuvent être exfoliées en chauffant la fécule à 160° (*fig. 45*).



Fig. 44.

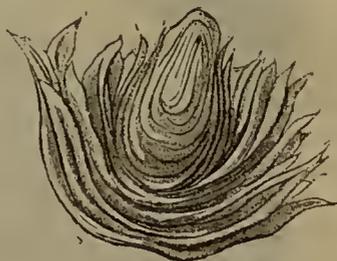


Fig. 45.

L'arrangement symétrique des molécules anhydres autour du hile est rendu très visible quand on soumet des grains de fécule à la lumière polarisée et qu'on interpose entre l'objet et l'œil un cristal préparé de spath d'Islande. On



Fig. 46

observe alors une croix noire dont le centre coïncide avec le hile.

Les grains qu'on a déjà vus dans la figure 43 à la lumière

ordinaire prennent à la lumière polarisée vue de la manière ci-dessus l'apparence qu'on voit dans la figure 46. Les granules amylicés de différents végétaux présentent



Fig. 47.

des apparences différentes à l'aide desquelles on les distingue facilement avec de l'habitude.



Fig. 48.

Cela est rendu évident par l'examen des figures 45, 47, 48 et 49. La première montre les granules de l'amidon de pomme de terre, la seconde ceux de la farine, la troisième ceux des pois (*a*, secs, *b*, verts) et la quatrième ceux de maïs. La fécule de pomme de terre est celle qu'on distingue le plus facilement et avec le plus de certitude, parce que les granules de fécule seuls présentent la croix noire, lorsqu'on les examine à la lumière polarisée.

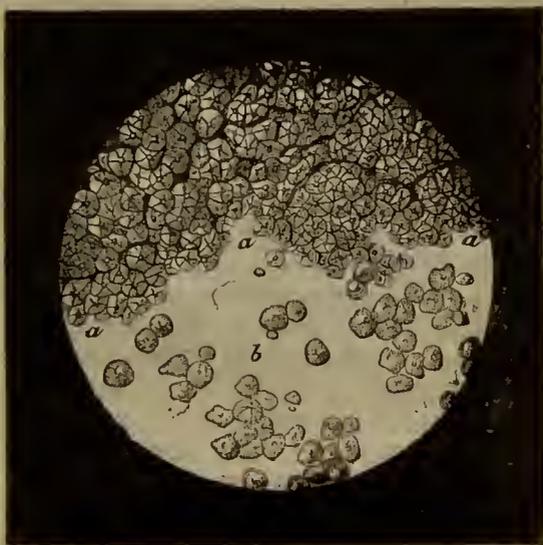


Fig. 49.

Voici les grandeurs relatives des grains de divers végétaux dans leur longueur en millièmes de millimètres :

Amidon de blé.....	40 à 50
— de maïs	50
— de haricot..	90
— de sagou	60
— de millet..	12
— de panais.	8
— de bette.	5

Si l'amidon est mis dans 15 fois son volume d'eau et qu'on élève graduellement la température, une partie des granules commenceront à se dilater et éclateront quand la température atteindra 60°. Le phénomène est accéléré par l'élévation de température et, quand celle-ci approche de 100°, tous les granules sont exfoliés et leur volume aug-

menté de telle sorte qu'ils remplissent le liquide tout entier. Ce dernier se trouve ainsi transformé en une masse gélatineuse employer pour amidonner le linge et pour l'encollage du papier.

La conversion de la fécule en pâte gélatineuse ou empois est accélérée par l'addition à l'eau de 1 ou 2 p. 100 de potasse caustique ou de soude. Quand on fait agir les acides dilués sur l'amidon à 100°, la matière amylacée est immédiatement transformée, et un changement isomérique a lieu, dont le résultat est : 1° la production d'une substance appelée dextrine parce qu'elle dévie à droite le plan de polarisation, puis la formation de glucose, qui jouit de la même propriété optique.

L'amidon est tout à fait insoluble dans l'alcool, à n'importe quelle température. Quoi qu'il soit généralement considéré comme neutre aux réactifs, il est capable de se combiner avec certaines bases, telles que la chaux, la baryte et l'oxyde de plomb.

L'iode exerce une action caractéristique sur l'amidon en produisant de l'iodure d'amidon, qui est une substance d'une couleur bleu foncé, dont la teinte varie suivant l'état d'agrégation de l'amidon. Cette teinte est généralement bleue, mais quelquefois violette ; et, quand l'amidon a subi une transformation partielle, elle devient rouge. Exposé à la lumière, l'iodure d'amidon est décoloré et converti en acide iodhydrique et iodique (*Guibourt*).

Quand l'iodure d'amidon en suspension dans l'eau est chauffé à 70°, il se décoloré, mais recouvre sa première teinte par le refroidissement (*Lassaigne*).

Quand l'iodure d'amidon est décoloré par l'exposition à la lumière solaire, on peut lui rendre sa couleur au moyen de quelques gouttes d'eau de chlore, qui, décomposant l'acide iodhydrique, met l'iode en liberté ; ce dernier se combine de nouveau avec l'amidon et le colore.

Les solutions alcalines s'emparant de l'iode décolorent aussi l'iodure, mais sa couleur lui est rendue par un acide, qui en s'emparant de l'alcali, remet l'iode en liberté.

L'acide acétique et l'ammoniaque n'ont aucune action sur l'amidon. L'acide nitrique fumant, forme avec l'amidon un composé appelé *xyloïdine*, insoluble dans l'eau.

AMORPHE. — (α privatif et $\mu\omicron\rho\rho\eta$ forme).

On applique ce terme à une substance qui possède une forme irrégulière non cristalline, comme, par exemple, un morceau de chaux.

BASE. — Ce terme est le corrélatif du terme acide. Il est généralement appliqué aux oxydes pouvant s'unir aux acides pour former des composés (*Sels*).

Certaines bases, appelées *alcalis*, sont très solubles dans l'eau, telles que la potasse et la soude. D'autres bases, appelées alcalino-terreuses, telles que la baryte et la chaux, sont peu solubles ; mais la plupart des bases sont insolubles.

CALCINATION. — Opération qui consiste à soumettre certaines substances à une haute température, dans le but de leur faire subir une décomposition plus ou moins avancée, ou, comme pour les précipités, dans le but d'éliminer les substances volatiles avant de les peser. On l'emploie aussi quelquefois pour modifier l'état de certains corps. La calcination s'opère dans les laboratoires au moyen de creusets ou de capsules de terre, de fer, de plombagine, de porcelaine, d'argent, de platine, etc... selon le cas (voyez *Chaleur* (*Sources de*)).

On ne doit pas se servir d'un creuset d'argent pour toute substance qui pourrait céder du soufre ou du phosphore pendant l'opération. De même on doit éviter soigneusement de chauffer dans un creuset de platine les phosphures alcalins, les corps halogènes, l'acide silicique. Au rouge la potasse et la soude percent les creusets de platine.

CELLULOSE ET LIGNEUX. — La cellulose est la matière qui constitue les jeunes cellules de tous les végétaux. Sa composition centésimale est :

Carbone.	44,44
Hydrogène	6,18
Oxygène	49,38

100,00

Les cellules se forment dans les jeunes plantes au milieu de la sève qui circule dans leurs tiges, et elles se développent successivement en se rattachant à celles précédemment formées.

Leurs formes sont variées : quelquefois elles sont rondes et montrent une certaine régularité d'arrangement et de forme, comme dans la moelle de sureau (*fig. 50*). Dans ce cas, elles sont constituées par du tissu cellulaire proprement dit. Quelquefois elles affectent la forme oblongue et sont soudées à leurs extrémités, comme on les voit dans les coupes longitudinales et transversales de la tige de l'asperge (*fig. 51* et *52*), et dans les fibres du chanvre ou du lin (*fig. 53*) ou du coton (*fig. 54*). Dans ces cas, on leur donne le nom de tissu vasculaire.

A mesure que la plante avance en âge, la couche de *lignieux* qui encroûte la surface de ses vaisseaux s'épaissit de plus en plus, en y laissant un espace de plus en plus

restreint pour la circulation de la sève; de là résulte la formation du *bois*.

La cellulose est presque pure dans les fibrés du coton, du chanvre, du lin, et dans les substances artificielles qui



Fig. 50.

en dérivent, comme le papier et les chiffons qui servent à la fabrication. Le papier-filtre *Berzélius* est constitué par de cellulose absolument pure.

Pour obtenir la cellulose chimiquement pure, il suffit de

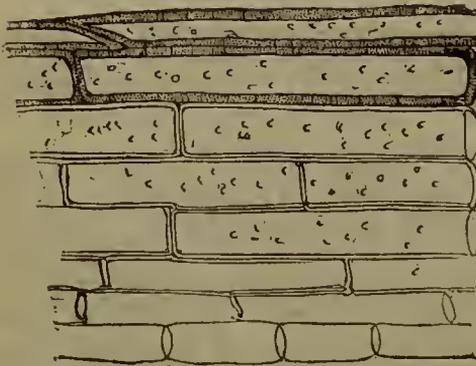


Fig. 51.

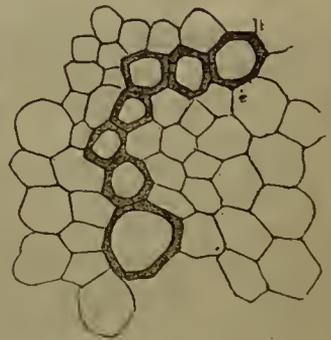


Fig. 52.

traiter ces substances successivement par l'eau, l'alcool, l'éther, les acides faibles et les alcalis dilués.

La cellulose pure est blanche, solide, translucide, inso-

luble dans l'eau, l'alcool, l'éther et les huiles fixes ou volatiles ; sa composition est exprimée par la formule $C^{12} H^{10} O^{10}$.

Les acides dilués, les alcalis n'ont que peu d'action sur elle ; elle résiste à ces réactifs d'une manière différente suivant son âge. La cellulose fraîche et récemment formée



Fig. 53.



Fig. 54.

est plus facilement attaquable que celle qui est vieille et plus cohérente. Les acides sulfurique et phosphorique concentrés produisent sur elle des effets remarquables. Ils la convertissent d'abord en *dextrine*, puis en *glucose*. Un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant la convertissent en *pyroxyline* ou *coton-poudre*. L'acide nitrique bouillant la dissout en formant de l'acide oxalique. La cellulose n'est pas attaquée par l'acide acétique, mais elle se dissout complètement dans une solution ammoniacale d'oxyde de cuivre (*Réactif de Schweitzer*).

Quand la cellulose a été décomposée par l'acide sulfurique, elle bleuit par l'iode, propriété qui indique sa grande analogie avec l'amidon, son isomère. Cette réaction sert à distinguer la cellulose de certaines membranes azotées qui ne possèdent pas cette propriété.

Le *ligneux* est constitué par les composés organiques dis-

sous dans la sève. Sa structure est montrée dans la figure 55, qui est une coupe transversale de chêne. Les parties noires font voir les canaux restés ouverts pour la circulation de la sève dans le tissu ligneux. Quelques-uns tels que *a, a, a*, sont beaucoup plus larges que les autres et forment les principales artères par où passe le liquide.

Le tronc d'un arbre étant produit par la formation annuelle et successive de couches cylindriques, de dedans et en dehors, il s'ensuit que la partie centrale est la plus ancienne, et la partie extérieure, immédiatement avant l'écorce, est la plus ré-

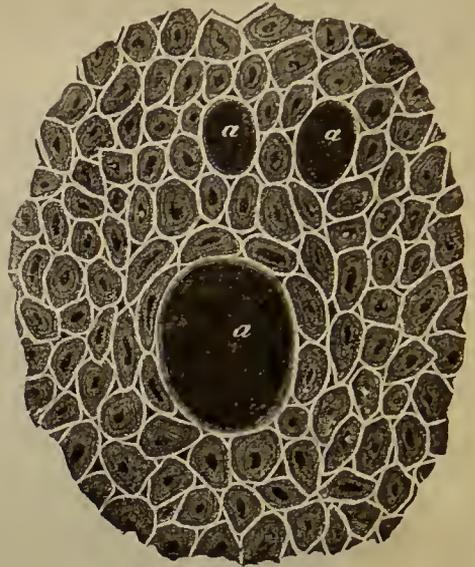


Fig. 55.

cente. Comme l'inscrustation de ligneux augmente avec l'âge, il est évident que la partie centrale doit toujours être plus dense que la couche périphérique. Cette dernière, qui a plus d'espace libre pour la circulation de la sève, est appelée *aubier* et la partie centrale plus dense est appelée le *cœur*.

Le ligneux, étant friable, peut être séparée de la cellulose en le broyant et en le tamisant. Il contient une plus grande proportion d'hydrogène que la cellulose, et donne plus de chaleur en brûlant. Pour la même raison, les bois durs qui contiennent plus de ligneux ont un pouvoir calorifique plus considérable.

L'acide sulfurique noircit le ligneux, et le chlore le dissout. Ces propriétés servent à le distinguer de la cellulose.

CHALEUR (SOURCES DE). — Le gaz d'éclairage est la source de chaleur la plus commode et la moins dispendieuse. Quand on mélange le gaz à une quantité d'air atmosphérique suffisante pour effectuer la combustion complète de son carbone, elle brûle avec une flamme qui est peu éclairante, mais très chaude et ne forme pas un dépôt de charbon sur les corps froids placés au-dessus. Il convient donc admirablement pour le chauffage des creusets.

La disposition la plus simple dans ce but est montrée dans la figure 56. Le mélange de gaz et d'air a lieu dans le

cylindre de cuivre et on l'enflamme au-dessus de la toile métallique assujettie au sommet du cylindre. Le creuset qui doit être chauffé est placé sur un triangle en fil de platine, placé en travers d'un support.

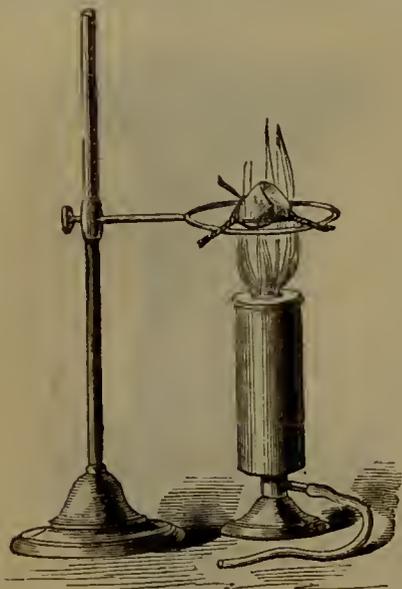


Fig. 56.

Mais le brûleur le plus généralement employé dans les laboratoires de chimie est celui inventé par le professeur *Bunsen*

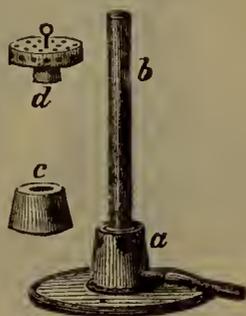


Fig. 57.

et qu'on voit dans la figure 57. Le gaz pénètre par le tube horizontal d'où il passe par une série de petits trous dans la boîte *a*, où il se mêle à l'air atmosphérique qui entre librement par les trous qu'on voit dans la figure. Le mélange gazeux monte dans le tube vertical *b* et est enflammé au sommet où il brûle avec une simple flamme bleue qui ne produit pas de fumée et ne donne que très peu de lumière mais beaucoup de chaleur, *c* représente un mince chapeau de bronze qui recouvre la boîte à air *a*, mais qui se meut facilement autour d'elle, *d* est une boîte plate de fer fondu, percée d'un grand nombre de trous sur le bord et seulement de quelques petits trous au sommet. Cette boîte s'adapte librement sur la partie supérieure du tube *b*, et, quand elle y est fixée et que le gaz est allumé, la flamme produite consiste en une série de jets, rayonnant comme on le voit dans la figure 58, dans laquelle *a* représente les flammes horizontales et *b* la flamme simple verticale.

Les figures 59 et 60 représentent l'appareil de M. *Griffin* pour faire bouillir et évaporer avec sa modification du bec *Bunsen*. *a* est le bec de gaz (sa position est montrée dans la figure 60, en coupe); *b* un fourneau de fer à trois pieds; *c* un fourneau recouvert de plombagine ou d'argile. La figure 60

montre la section du fourneau avec la partie qui l'entoure, ainsi que la position de la boîte à feu *d* du bec *Bunsen*. Le bec ainsi disposé et alimenté par un tuyau à gaz de

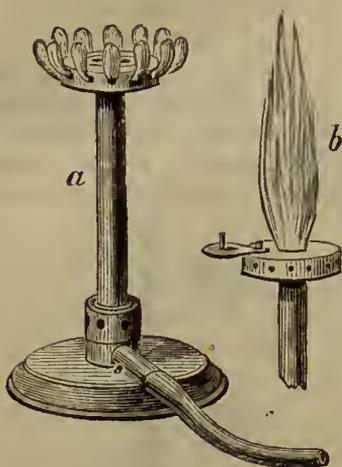


Fig. 58.

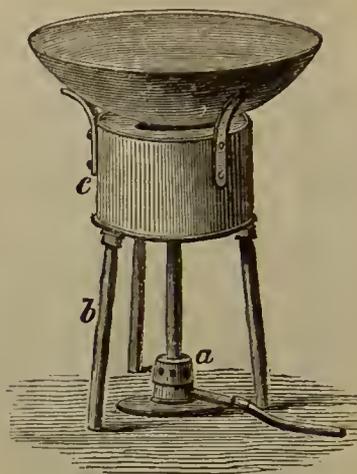


Fig. 59.

0^m,006 de diamètre intérieur brûle environ 1 mètre cube par heure et fait bouillir 9 litres d'eau dans un large vase de porcelaine découvert en une demi-heure.

L'appareil de M. *Griffin*, pour chauffer au rouge un grand creuset, est montré en perspective dans la figure 61 et en coupe dans la figure 62.

Le brûleur doit être employé sans la boîte à feu *a* (fig. 63) et doit être adapté aux accessoires du fourneau qui sont représentés en perspective dans la figure 61, et en coupe dans la partie supérieure de la figure 62 *abcd*; *a* représente le bec, *b* est un léger trépied en fer, *c* une cheminée qui recueille l'air atmosphérique pour alimenter la flamme, *d* est une sole de fourneau ou une plaque d'argile, *f* est un dôme à reverbère; la figure 65 montre très bien la disposition intérieure, *i* est un anneau de fonte représenté plus clairement dans la figure 64, *g* est une cheminée de tôle de 0^m,60 de long sur 0^m,09 de large, et *h* un obturateur destiné à ralentir le tirage, quand on veut chauffer de petits creusets.

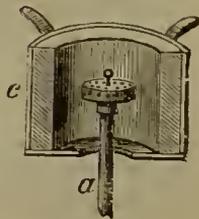


Fig. 60

On doit allumer le gaz après avoir mis le creuset en place et avant d'avoir placé le dôme.

Dans ce fourneau une petite flamme produit un effet

puissant, parce que la perte de chaleur par rayonnement et par conductibilité est très faible.

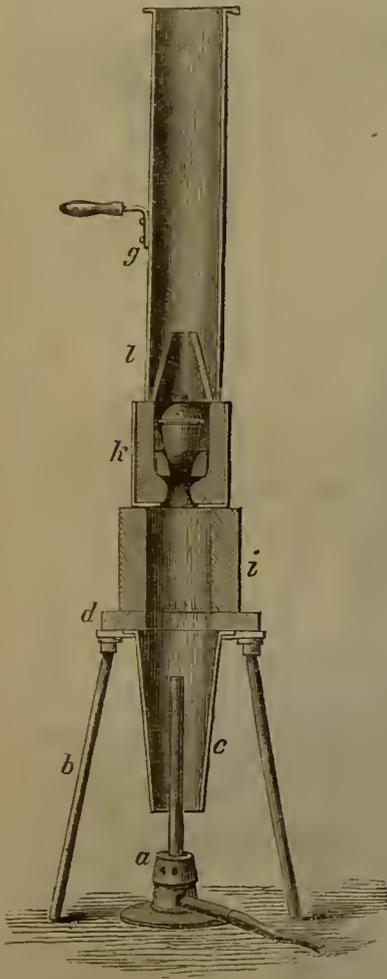


Fig. 61.

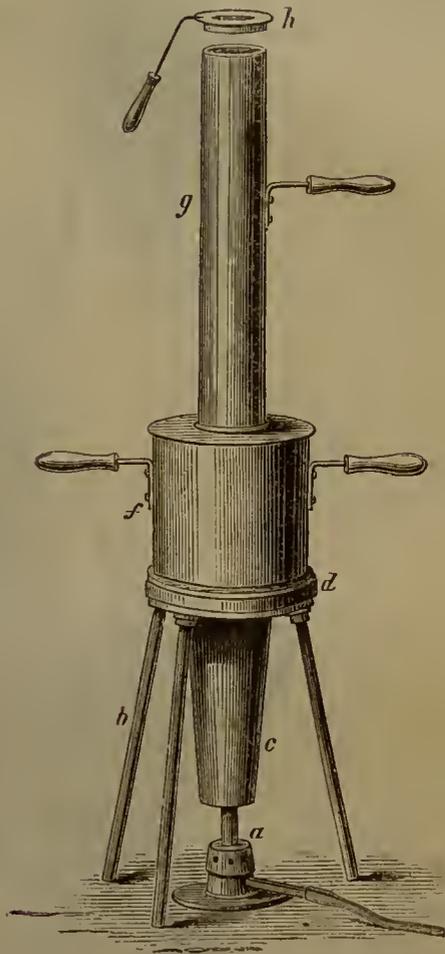


Fig. 62.

Le fourneau est représenté en coupe dans la figure 63. *a* est le brûleur, *b* le fourneau, *c* la cheminée à air, *d* la sole de fourneau, *i* un cylindre d'argile de 0^m,10 de haut et de 0^m,115 de diamètre, *k* un fourneau recouvert de plombagine ou d'argile dans lequel est placé un petit anneau de fonte sur lequel est adapté le creuset de platine, *l* est un dôme à réverbère d'argile ou de plombagine et *g* est la cheminée. Dans ce fourneau on peut fondre 65 grammes de carbonate de soude anhydre; on peut fondre également dans un creuset d'argile de petites quantités d'argent pur.

Le fourneau à chalumeau de *Normandy* est représenté dans

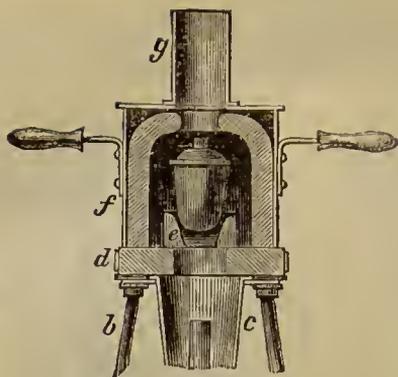


Fig. 63.



Fig. 64.

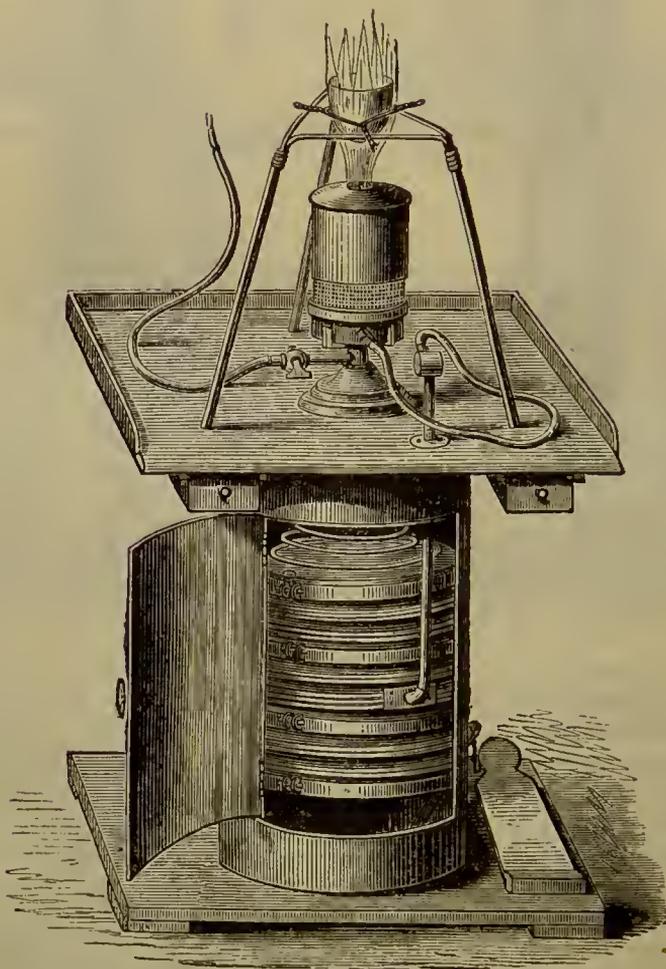


Fig. 65.

la figure 65. Il consiste en un cylindre de toile métallique en partie recouvert par une enveloppe de tôle et qui est en communication à la partie inférieure avec l'atmosphère et fermé à la partie supérieure par un diaphragme de toile métallique percé d'une centaine de trous environ par centimètre carré et muni d'un cercle peu élevé et légèrement conique, perforé au centre.

Un chalumeau placé à l'extérieur du cylindre traverse le

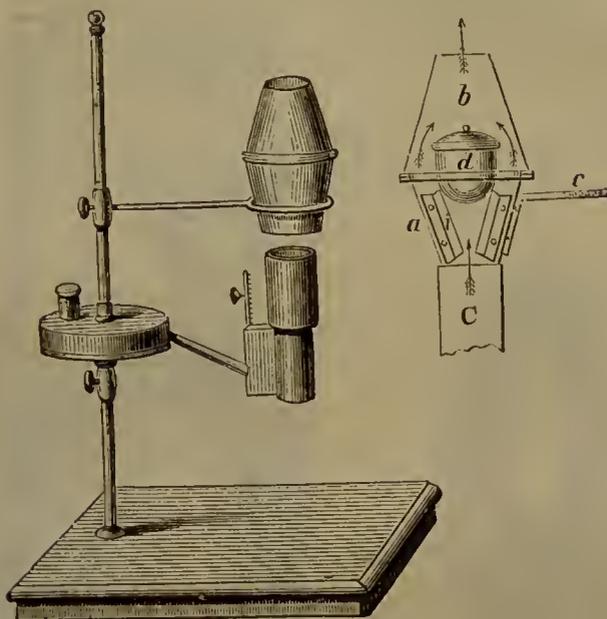


Fig. 66.

diaphragme et s'ouvre au niveau de l'ouverture dans le couvercle; un courant d'air est lancé dans le centre de la flamme au moyen d'un tube flexible de caoutchouc vulcanisé et provenant d'un soufflet, comme on le voit dans la figure. Une flamme ainsi produite est d'une intensité considérable et répond parfaitement à presque toutes les exigences d'un laboratoire.

Une forme commode de la lampe à alcool de *Berzelius* est représentée dans la figure 66. Le réservoir contenant l'alcool est chauffé pendant les longues opérations, tout en étant maintenu à une certaine distance du brûleur. Le creuset est entourée par un enveloppe de fer *a, b, c*, qui l'empêche de se refroidir au contact de l'air environnant.

Le fourneau portatif d'*Aikin* est montré dans la figure 67; il se compose généralement de trois vases de graphite. La partie inférieure du premier sert à supporter le corps du

fourneau ; il est percé d'un trou à travers lequel pénètre dans le corps du fourneau de l'air fourni par un soufflet. Le fourneau est composé d'un autre creuset placé au-dessus du panier et dans lequel sont percés plusieurs trous destinés au passage de l'air. Au-dessus du second creuset un troisième est renversé avec une large ouverture faite dans le côté pour laisser échapper la fumée et les produits gazeux. On peut fondre du fer dans ce fourneau et des creu-

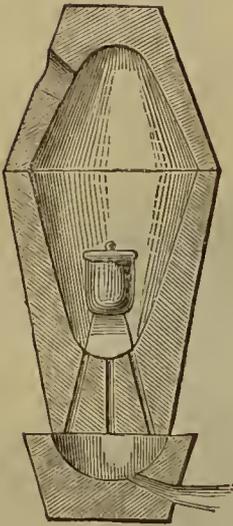


Fig. 67.

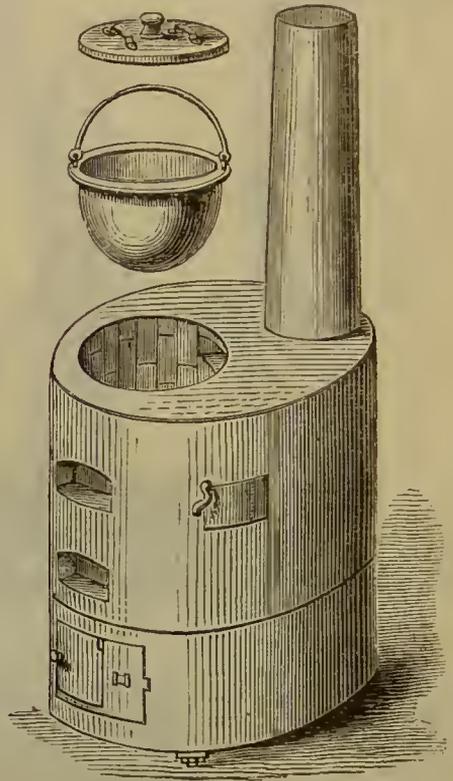


Fig. 68.

sets de dimension ordinaire peuvent y être portés au rouge vif en quelques minutes.

L'appareil représenté dans la figure 68 est connu sous le nom de fourneau de *Black*, et, à tout considérer, c'est peut-être l'appareil le plus commode, lorsqu'on n'a pas besoin d'un appareil portatif. Il est construit en tôle épaisse recouverte de terre réfractaire. La grille est fixée à la plaque de fer qui supporte la cheminée et forme la partie supérieure du cendrier qui est muni d'une porte à coulisse pour l'admission de l'air. Sur le devant et les côtés du fourneau se

trouvent diverses ouvertures pour permettre l'introduction de tubes, de creusets, etc... Le combustible employé est le coke.

CHALUMEAU.— On désigne sous ce nom un petit instrument destiné à soumettre une faible quantité de matière à une température élevée. Réduit à sa forme la plus simple, le chalumeau se compose d'un tube conique en fer-blanc ou en laiton verni, long de 0^m,20 environ et recourbé à angle droit, 0^m,05 à peu près avant son extrémité effilée.

On y a apporté diverses modifications dans le but de condenser la vapeur d'eau entraînée par le courant d'air provenant de la bouche.

Les figures ci-dessous représentent le chalumeau du Dr *Black*, dont le tube est conique, et celui de *Plattner*.

La partie effilée du chalumeau doit être terminée par un



Fig. 69.



Fig. 70.

bec parfaitement rond et poli, ajusté à l'extrémité d'un tube conique. On emploie avantageusement à cet usage le platine qui s'oxyde difficilement.

Quand on se sert du chalumeau, l'air doit provenir de la bouche et non des poumons, et tant que l'on souffle, il ne doit pas y avoir de communication entre ces deux organes. L'air doit être aspiré par les narines. Au reste, s'habituer

à l'usage du chalumeau est chose beaucoup plus facile que de l'enseigner.

Il est nécessaire, en premier lieu, d'acquérir l'habitude de conserver la bouche remplie d'air tandis que la respiration se fait d'une manière continue par le nez. Il faut également pouvoir ouvrir et fermer à volonté la communication entre la bouche et les poumons et entre les poumons et l'air. Quand cette habitude est acquise, on n'éprouve plus aucune difficulté à produire sans fatigue un courant d'air prolongé et continu.

La flamme à employer dans les analyses au chalumeau peut être celle d'une bougie ou bien d'une lampe à huile.

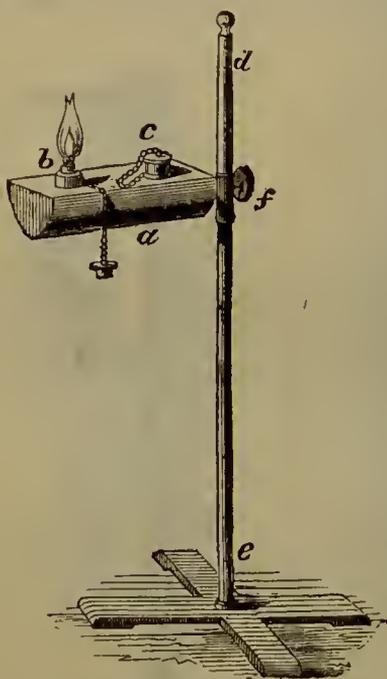


Fig. 71.

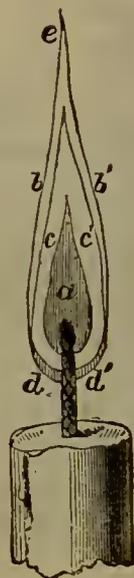


Fig. 72.

La figure 71 représente la lampe de *Berzélius* : le réservoir d'huile fixé à un support vertical porte deux ouvertures munies l'une et l'autre d'un obturateur ; par l'un on introduit l'huile et par l'autre la mèche.

Si l'on fait usage d'une bougie, la mèche doit être très courte et recourbée horizontalement dans la direction de l'objet à essayer.

Le courant d'air doit être dirigé dans le sens horizontal

et aussi près que possible de la mèche, sans la toucher cependant.

L'emploi raisonné du chalumeau exige la connaissance des propriétés inhérentes aux différentes parties de la flamme. Nous allons en faire l'étude sur une bougie brûlant verticalement.

La figure 72 représente une flamme de ce genre. On y trouve, à première vue, quatre parties distinctes. La base (*dd'*) est d'un bleu brillant; c'est là que l'oxygène pénètre dans la flamme. La coloration bleue, due à la combustion du carbone, disparaît dans l'allongement de la flamme, faisant place à une couche mince, à peine visible (*bb'*); c'est là que l'action chimique et la chaleur ont le plus d'intensité. Dans la partie tout à fait centrale de la flamme, au-dessus de la mèche, on aperçoit une tache sombre de forme conique (*a*); c'est là que s'amassent les gaz inflammables résultant de la décomposition du combustible. Cette partie est à l'abri de tout contact avec l'oxygène et par conséquent les gaz n'y sont pas du tout brûlés. Cette partie sombre est surmontée d'une enveloppe très lumineuse (*cc'*); c'est là que les composés inflammables du carbone et de l'hydrogène

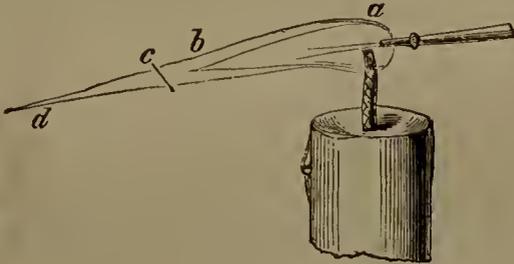


Fig. 73.

sont décomposés. L'hydrogène brûle en donnant de l'eau, mais le carbone, ne rencontrant pas la quantité d'oxygène nécessaire à son oxydation complète se sépare dans un état d'ignition intense.

Quelques expériences très simples suffiront à rendre claire la description précédente.

Il est facile de se rendre compte de la structure de la flamme en plaçant au-dessus une plaque de verre mince et de gaze métallique, et en examinant par-dessus la section ainsi obtenue. On démontre que la partie centrale est remplie de gaz inflammable en y introduisant avec précaution un tube de verre mince, étroit et long de 0^m,15. Les gaz s'échappent par ce tube et peuvent être enflammés à son extrémité supérieure.

Pour montrer que la partie lumineuse de la flamme est constituée par du charbon brûlant avec intensité, on y introduit un corps froid, une soucoupe, par exemple; elle sera vite noircie par un dépôt de matières charbonneuses.

On prouve que la coloration bleue de la flamme à sa base est due à la combustion d'une partie du carbone en approchant de cette partie une baguette de verre à l'extrémité laquelle est suspendue une goutte d'eau de chaux. Le liquide clair devient rapidement laiteux, résultat dû à la formation du carbonate de chaux. En dernier lieu, on démontre que l'hydrogène est converti en eau dans la flamme en approchant d'elle une large surface métallique brillante qui se trouve rapidement ternie par la vapeur d'eau.

De ces quatre parties de la flamme deux surtout sont utilisées pour l'analyse au chalumeau; la partie bleue et la partie lumineuse. Toutes deux remplissent un but tout à fait distinct et opposé. La première constitue le *feu d'oxydation* et la deuxième le *feu de réduction*.

Le feu d'oxydation peut être considéré comme la partie bleue ovale de la flamme à sa base, terminée en cône à la partie supérieure. Pour l'obtenir, on introduit le bec du chalumeau dans la flamme à 0^m,002 environ de profondeur immédiatement au-dessus de la mèche et on fait arriver un courant d'air doux et régulier.

C'est à l'extrémité de la flamme que la chaleur a le plus d'intensité; mais pour obtenir le plus grand pouvoir oxydant, il faut maintenir le sujet de l'expérience aussi loin que possible de la pointe de la flamme, sans trop l'éloigner cependant. On doit éviter de souffler trop fortement pour ne pas refroidir la flamme et entraver la marche de l'oxydation. Il ne faut pas que le bec du chalumeau ait une trop grande ouverture.

La figure 73 montre la forme que prend la flamme dans le feu d'oxydation; le dard bleu (*ab*) est la partie inférieure externe de la flamme à l'état normal, maintenant concentrée à l'intérieur.

Le feu de réduction est plus difficile à obtenir. Le bec du chalumeau ne doit pas être introduit dans la flamme, mais arriver juste à sa limite extérieure. Le courant d'air étant dirigé à une plus grande hauteur au-dessus de la mèche que dans le feu d'oxydation, la totalité de la partie lumineuse est ainsi recourbée et apparaît comme un cylindre étroit, entouré d'une faible auréole brillante. C'est dans la portion lumineuse, formée de matières combustibles partiellement brûlées et fortement disposées à se combiner à l'oxygène, que la réduction s'effectue et c'est de cette façon que l'on doit opérer.

La figure 74 montre l'aspect général de la flamme réductrice. Que l'on fasse usage d'une lampe ou d'une bougie, il faut toujours avoir soin que la mèche ne soit pas trop longue, coupée très droit et régulière.

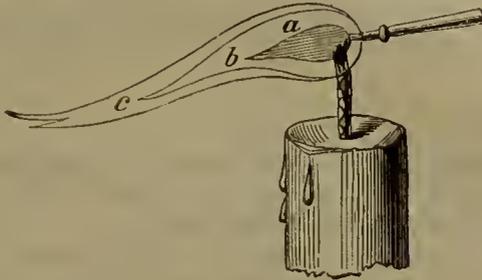


Fig. 74.

Le bec du chalumeau peut avoir un orifice plus étroit que pour l'oxydation et le courant d'air doit être modérément fort et interrompu.

Quand on veut réduire une substance, on la place sur un morceau de charbon; mais quand on veut savoir la coloration que prend l'objet à examiner, fondu avec du borax ou du phosphate tribasique de soude ou d'ammoniaque, il est avantageux d'employer un fil de platine recourbé à son extrémité. Ce fil peut avoir une longueur de 0^m,05 environ et on le fixe dans un tube de verre en guise de poignée.

Quand on veut faire usage du fil de platine, on en mouille la partie recourbée dans la bouche et on le plonge dans le borax pulvérisé. Ce dernier est ensuite placé dans la flamme et converti en une perle transparente. On laisse refroidir la perle, on la mouille de façon à y faire adhérer une faible quantité de la substance à examiner et on fond de nouveau les deux substances simultanément.

On a fréquemment besoin de chauffer les corps avec du nitrate ou du bisulfate de potasse; on emploie alors une petite cuillère de platine (fig. 75) dont il est bon d'avoir deux modèles de dimensions différentes.



Fig. 75.

Il est facile d'enlever les taches sur ces cuillères en le faisant rougir avec de la poudre de charbon,

Quand on veut essayer la fusibilité d'un corps, il suffit de le maintenir dans la flamme avec une pince de platine (fig. 76).

Plattner indique un procédé commode pour la préparation



Fig. 76.

de petits creusets en argile destinés au grillage des minerais et à la réduction des oxydes de plomb et d'étain contenus dans des minéraux calcinés ou non.

De l'argile fine est pétrie en pâte ferme avec de l'eau. Après avoir huilé le moule en bois (fig. 77), on place dans sa concavité une petite bande de papier, puis une petite boulette d'argile que l'on presse ensuite au moyen de la partie convexe du moule.

Cela fait, on se débarrasse de l'excédent d'argile au moyen d'un mouvement de rotation lente. On enlève la partie

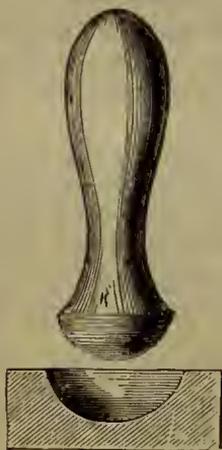


Fig. 77.

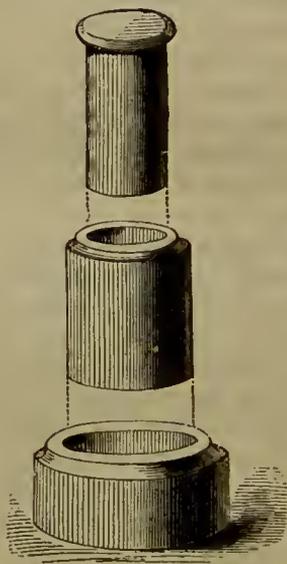


Fig. 78.

supérieure du moule, on découpe l'argile avec un canif et il est alors facile de voir si le petit creuset se trouve assez mince et uniforme; s'il remplit ces conditions, on soulève doucement la bande de papier qui entraîne le creuset en même temps. Quelques heures après, le papier se détache de lui-même et on chauffe alors le creuset d'argile dans un

même appareil en platine. Ces petits creusets doivent être très minces et si on en dresse les bords au moyen d'une lime, ils peuvent se recouvrir exactement deux à deux.

Le mortier en acier (*fig. 78*) est un appareil très employé dans l'analyse au chalumeau. Il comprend trois parties distinctes. La partie inférieure est un plateau d'acier peu profond dans lequel vient s'encastrier exactement un cylindre creux massif également en acier. La partie supérieure est un cylindre plein.

Quand on veut pulvériser un minéral, on le met au fond du mortier, on place dessus le cylindre massif et on frappe avec un maillet en bois. On obtient ainsi une poudre grossière que l'on peut rendre impalpable en la triturant dans un mortier en agate.

CHOLESTÉRINE. — C'est une substance grasse qu'on rencontre dans le cerveau, les nerfs, la bile et le foie. Elle existe aussi dans le sang et dans le jaune d'œuf. Les calculs biliaires qu'on trouve dans la vésicule du fiel sont souvent constitués par de la cholestérine presque pure. Les calculs traités par l'alcool bouillant et décolorés par le charbon animal donnent de la cholestérine pure.

La cholestérine se distingue de toutes les autres substances grasses parce qu'elle ne peut être saponifiée, et que son point de fusion est très élevé.

La composition de la cholestérine est exprimée par la formule $C^{52} H^{44} O^2$. Elle est blanche, insipide et inodore, insoluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool bouillant dont elle se sépare par refroidissement en belles lamelles nacrées, cristallisées, douces au toucher, et fondant à 157° .

CONCENTRATION. — Opération qui a pour but de réduire une solution à un volume plus petit. On y arrive généralement en chassant par l'ébullition une portion considérable du liquide. Si l'on a une analyse délicate à faire, le vase contenant la solution à concentrer devra être rempli au plus jusqu'aux deux tiers, et on évitera une ébullition un peu vive.

Pour arriver à régler convenablement l'ébullition, on a recours à divers appareils de chauffage qui ont été décrits à l'article *Chaleur* (*Sources de*).

CORNUE. — Vase qui est employé dans les laboratoires pour la distillation (voyez *Distillation*).

La forme d'une cornue est représentée dans la figure 79.



Fig. 79.

CREUSETS. — Sous ce nom on désigne des vases dans lesquels on soumet des substances à une température

élevée. La matière dont ils sont composés, aussi bien que leur forme, varie beaucoup.

Les plus communément employés dans la fabrication sont les suivantes :

1^o *Creusets de Hesse*. — Ils sont presque toujours préférés dans les cas où l'on a besoin de creusets en terre. Ils ont une forme triangulaire et résistent à une haute température, ainsi qu'à l'action des fondants.

2^o *Creusets de plombagine*. — Ces creusets sont faits avec un mélange de plombagine et d'argile, et sont généralement de grande dimension ; on les emploie surtout dans les arts. Ils peuvent supporter une très haute température et résistent à l'action des fondants.



Fig. 80.

Fig. 81.

3^o *Creusets en porcelaine*. — Ces creusets sont aussi très employés. Ils sont très minces et supportent facilement une température élevée.

Les formes les plus commodes sont indiquées dans les figures 80 et 81.

Outre ces creusets, un creuset de platine muni de son couvercle est indispensable au chimiste. Ce vase, dont le prix est élevé, doit être employé avec précaution. On ne doit jamais l'exposer au feu nu d'un fourneau ; et, quand on a besoin d'une très haute température, on le place dans un creuset en terre et on remplit l'espace vide de magnésie.

Dans quelques cas on peut employer un creuset d'argent pur à la place d'un creuset de platine ; mais on ne doit pas oublier que l'argent est beaucoup plus faible.

Les métaux fusibles ou les composés métalliques qui doivent être réduits ne doivent jamais être chauffés dans des vases d'argent ou de platine ; car l'alliage qui se forme les endommage beaucoup. On doit éviter soigneusement tous les composés du plomb.

CRISTALLISATION. — La plupart des corps, soit simples, soit composés, en passant de l'état de fluide à l'état solide, manifestent la particularité de structure que l'on désigne sous le nom de structure cristalline.

On en trouve un grand nombre, surtout dans le règne minéral, qui affectent cette forme à l'état naturel.

Quand un corps qui présente cette forme est brisé, la surface de sa cassure offre l'apparence d'une multitude d'aspérités aiguës qui paraîtront tout d'abord irrégulières; mais examinées au microscope on verra qu'elles affectent une certaine structure géométrique uniforme.

Quand on veut briser un corps cristallisé, on trouve que sa division est bien plus facilement effectuée dans certaines directions que dans d'autres. Ces directions sont appelées *plans de clivage* et sont d'ailleurs parallèles aux faces des cristaux.

La *cristallographie* est la science qui a pour objet l'étude géométrique des cristaux.

La *cristallisation* est l'opération dans laquelle un corps passe à l'état cristallin.

La cristallisation peut être produite artificiellement par quatre méthodes :

1° *Par fusion*. — Si on fond un corps et qu'on le laisse refroidir lentement jusqu'à sa solidification, il cristallisera.

Exemple : Si on fond du soufre et qu'on le laisse refroidir, il se formera une croûte solide à sa surface. On casse cette croûte et on décante le soufre, qui est encore liquide. On verra alors les parois du vase tapissée de cristaux.

2° *Par sublimation*. — Certains corps solides, quand leur température est suffisamment élevée pour les vaporiser, se transforment en vapeurs et viennent se condenser dans un récipient refroidi, en prenant souvent la forme cristalline, l'arsenic, par exemple.

3° *Cristallisation par solution et par voie humide*. — Un corps solide étant dissous dans un liquide et sa solution évaporée, il se déposera des cristaux, quand la proportion du dissolvant deviendra insuffisante pour maintenir tout le solide en solution.

Exemple : Si on fait évaporer lentement, sans agitation, une solution de sucre, il se déposera de beaux cristaux de sucre candi.

4° *Cristallisation par solution et par voie sèche*. — Ce moyen consiste dans l'usage de dissolvants qui ne fondent qu'à une haute température et qui, étant évaporés lentement à l'état incandescent déposent des cristaux du corps qu'ils tiennent en dissolution. *Ebelmen*, à qui on doit cette méthode, a obtenu des cristaux de certains minéraux qu'on n'avait jamais trouvés cristallisés à l'état natif.

Exemple : L'acide borique fondu dissout la plupart des oxydes métalliques. Si on dissout dans l'acide borique fondu dans un creuset en porcelaine un mélange d'alumine et

de magnésie, dans les mêmes proportions que les substances se trouvent dans le minéral appelé *spinello*, on obtient du spinelle artificiel à l'état cristallin, en faisant évaporer l'acide borique.

Systèmes cristallins. — Quoique les formes cristallines soient extrêmement variées, elles ont été réduites à un nombre de classes très limité. Certaines formes sont de simples modifications d'autres formes plus simples. D'autres sont produites par la combinaison de formes également plus simples.

Centre. — Dans chaque cristal il existe un point qui divise en deux parties égales chaque ligne qui y passe et qui se termine aux faces du cristal. Ce point est appelé le *centre* du cristal d'après son analogie avec le centre d'un cercle qui divise les diamètres en deux parties égales.

Diamètres. — Ce sont des lignes passant par le centre et qui se terminent dans le cristal.

Axes. — On appelle axes, des diamètres placés de telle façon qu'un plan passant par ces axes diviserait le cristal en solides égaux et symétriques. Le cristal par conséquent est disposé symétriquement autour de chacun de ces axes.

Ces axes se distinguent par des propriétés optiques très importantes qui souvent servent comme moyen de déterminer leur direction.

Toutes les variétés de forme cristalline ont été réduites à six classes appelés *systèmes cristallins*; ils sont caractérisés particulièrement par le nombre, la position relative et la longueur relative des axes.

1° Le *système régulier* a trois axes égaux, chacun desquels est à angle droit par rapport au plan des deux autres.

Ce système comprend le *cube* ou *hexaèdre régulier* (fig. 82), qui a plusieurs systèmes d'axes.

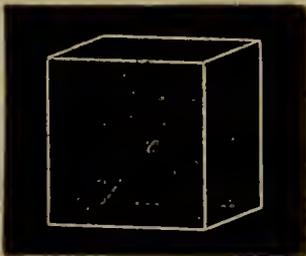


Fig. 82.

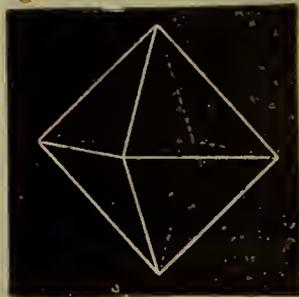


Fig. 83.

Ainsi les lignes joignant les centres des faces opposées et les lignes joignant les angles opposés sont des axes.

Il comprend aussi l'*octaèdre régulier* (fig. 85), dont les axes sont des lignes qui joignent les angles opposés. On range aussi dans le même système le *dodécaèdre rhombique régulier* (fig. 84); le *tétraèdre régulier*, dont les faces sont

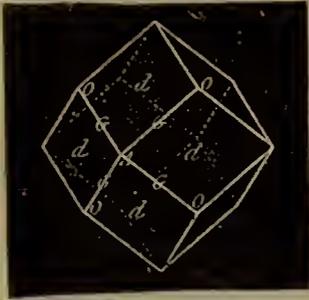


Fig. 84.

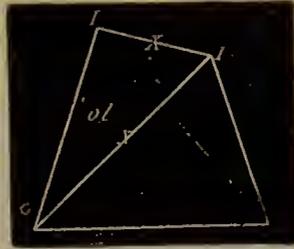


Fig. 85.

quatre triangles équilatéraux (fig. 85), et différentes autres formes dérivées des précédentes par modifications ou combinaisons.

Exemples : Alun, sel gemme, diamant, or natif, galène, cuivre natif, pyrite jaune, blende, grenat.

2° *Le système prismatique à base carrée*. Dans ce système il y a trois axes, dont chacun est perpendiculaire au plan des deux autres. Deux des axes sont égaux, mais le troisième est plus grand ou moins grand que les autres. Ce système comprend, outre le prisme rectangulaire à base carrée,

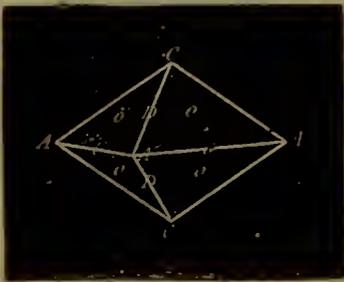


Fig. 86.

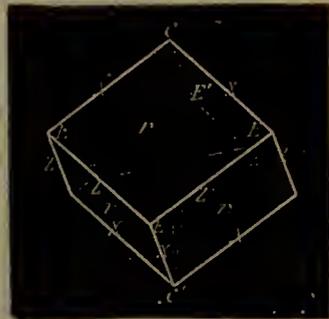


Fig. 87.

l'octaèdre à base carrée (fig. 86), dont les axes sont les deux diagonales de la base et la ligne CC' .

Exemples : Cassitérite, stibine, calomel.

3° *Le système rhomboédrique*. — Ce système est caractérisé

par quatre axes dont trois sont égaux dans un même plan faisant entre eux des angles de 60° ; le quatrième axe est perpendiculaire au plan des trois autres.

Ce système tire son nom du rhomboèdre (fig. 87) qui est une de ses principales formes.

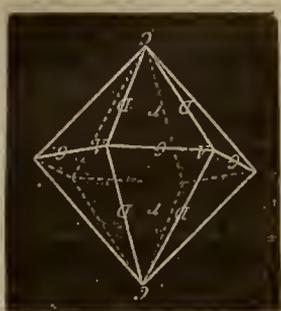


Fig. 88.



Fig. 89.

On range aussi dans ce système le *dodécaèdre régulier* (fig. 88), dont les faces sont douze triangles isocèles égaux reposant sur une même base hexagonale dont les trois diagonales sont les axes secondaires.

On y comprend aussi le *prisme hexagonal droit* (fig. 89), et le *dodécaèdre* (fig. 90).

Exemples : Quartz, spath d'Islande, cinabre, émeraude, argent rouge ou argyrythrose. fer spathique.



Fig. 90.



Fig. 91.

4° *Système prismatique droit*. — Il a trois axes inégaux dont chacun est perpendiculaire au plan des deux autres.

Ce système tire son nom du *prisme droit* à base rectangulaire, qui est une de ses formes.

L'axe principal constitue l'axe du prisme, et les lignes joignant les centres des faces latérales opposées constituent les axes secondaires.

Une autre forme de ce système est l'*octaèdre droit* à base rhombe (*fig. 91*), qui est formé de deux pyramides droites, triangulaires, ayant une base rhombe commune. L'axe des pyramides est l'axe principal, et les diagonales de la base sont les axes secondaires.

Exemples : Malachite, aragonite ou carbonate de chaux, soufre natif, gypse, plomb chromaté.

5° *Système prismatique oblique*. — Il est caractérisé par trois axes inégaux ; deux de ces axes sont obliques entre eux, et le troisième est perpendiculaire à leur plan.

Ce système tire son nom du prisme rectangulaire oblique dont la base est un rectangle à côtés inégaux, et dont l'axe est incliné sur la base. L'axe du prisme est l'axe principal, et les lignes joignant les centres de ses faces opposées sont les axes secondaires.

L'*octaèdre* (*fig. 92*) est formé par deux pyramides triangulaires à côtés inégaux, et ayant un rectangle pour base commune. Il appartient à ce système.

Exemples : Sulfate de fer, sulfate de chaux, réalgar, sulfate, carbonate et phosphate de soude, borax.



Fig. 92.

6° *Système prismatique oblique* ou *prisme oblique à base de parallélogramme*. — Il est caractérisé par trois axes inégaux dont chacun est incliné sur le plan des deux autres.

Ce système comprend le prisme oblique avec un parallélogramme oblique pour base. L'*octaèdre* consiste en deux pyramides triangulaires à côtés inégaux avec un parallélogramme oblique pour base commune.

Exemples : Sulfate de cuivre, nitrate de bismuth, quadroxalate de potasse.

Quand le même corps est susceptible de cristalliser dans des systèmes différents et dans des conditions différentes, on dit qu'il est *dimorphe*.

Quand deux corps différents cristallisent dans le même système, on dit qu'ils sont *isomorphes*.

DÉCANTATION. — Quand un liquide contient des particules solides plus lourdes que ce liquide, ces particules se déposent ordinairement peu à peu dans le fond, à la condition que le liquide soit en repos.

On peut alors séparer le liquide surnageant à l'aide d'un siphon ou d'un entonnoir muni d'un robinet, soit en inclinant avec précaution le vase de façon à faire écouler le liquide. Cette opération se nomme la *décantation*.

Lorsqu'on n'a qu'une très petite quantité de liquide à décanter, on se sert généralement d'une bande de papier buvard ou d'une mèche de coton que l'on place sur le bord du vase, et qui joue le rôle d'un véritable siphon.

La décantation sert aussi à séparer deux liquides non miscibles d'inégale densité. Elle répond donc au même but que la filtration (voyez *Filtration*).

DÉCRÉPITATION. — On dit qu'une substance décrépité quand, par l'action de la chaleur, elle éclate en produisant un bruit particulier. On en a un exemple connu en projetant du sel marin dans le feu, ou en le chauffant sur une plaque métallique ou dans un creuset.

On a prétendu qu'il n'y avait décrépitation que lorsque la substance soumise à l'action de la chaleur renfermait dans ses lamelles cristallines des gaz ou des liquides emprisonnés; la chaleur dilatant ces gaz, vaporisant cette eau, les lamelles cristallines se séparent et se brisent avec un certain bruit. M. *Baudrimont*, de Bordeaux, a donné une nouvelle explication qui paraît meilleure que la précédente. En effet, il résulte de ses expériences que la décrépitation a lieu aussi toutes les fois que l'on chauffe des cristaux susceptibles de clivage, c'est-à-dire formés de lamelles réunies entre elles par des espèces de joints naturels, et qui, sous de très faibles influences, peuvent se séparer.

D'après cette théorie, la chaleur se répartissant inégalement dans la masse cristalline amènerait, par les dilations inégales des diverses lamelles, leur désunion, et la rupture de leurs joints naturels, rupture qui s'effectuerait toujours suivant certains plans de clivage, et avec un certain bruit. M. *Baudrimont* cite à l'appui de sa théorie le *chlorure de potassium*, le chlorure de sodium, le sulfate de potasse, le sulfate de baryte, les azotates de plomb et de baryte, qui, bien qu'anhydres, décrépitent, tandis que l'émétique, les acétates, le carbonate de soude, quoiqu'hydratés, ne décrépitent pas.

DÉLIQUESCENT (de *deliquere*, fondre, se liquéfier). — Se dit d'une substance solide qui se liquéfie graduellement en absorbant l'humidité atmosphérique.

DESSICATION. — Opération qui consiste à dessécher une substance.

Les corps diffèrent beaucoup entre eux au point de vue de leur pouvoir relatif pour absorber et retenir l'eau. Mais il est nécessaire de distinguer soigneusement entre l'eau

qu'une substance peut contenir accidentellement par mélange, et l'eau qui y entre comme partie constituante. Dans la dessiccation, on ne doit pas s'occuper de cette eau de constitution.

La préparation des cristaux *efflorescents* et *déliquescents* est quelque peu difficile lorsque ces cristaux doivent être employés en analyse. On ne doit pas évidemment les exposer à l'air; par conséquent, pour les priver de l'eau qu'ils ont absorbée, on les pulvérise finement, et on les presse entre des feuilles de papier buvard, jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus de trace d'humidité sur le papier.

Il y a beaucoup de substances, celles de nature organique, par exemple, qui, bien qu'elles ne perdent pas leur humidité dans une atmosphère sèche à la température ordinaire, ne peuvent pas, néanmoins, subir une température de 100° sans être décomposées. On peut effectuer la dessiccation de ces substances en les plaçant dans un verre de montre au-dessus d'une capsule peu élevée contenant de l'acide sulfurique concentré, et au-dessous de laquelle se trouve l'extrémité d'une pompe à air qui épuise l'air. La

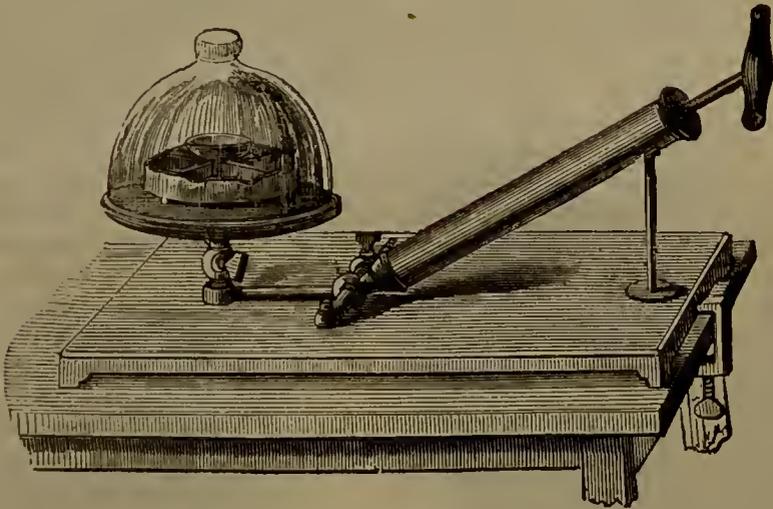


Fig. 93.

disposition de l'appareil est montrée dans la figure 95, ou plus simplement, et sans l'emploi de la pompe à air, en suspendant les substances dans un verre de montre *d* (fig. 94) au-dessus de la surface d'acide sulfurique contenu dans un vase dont le bord est rodé de manière à ce qu'il puisse être clos hermétiquement par la plaque de verre *b*. Au centre de celle-ci est inséré le bouchon *c* auquel est suspendu le support du verre de montre.

Les substances qui peuvent supporter la température de l'eau bouillante peuvent être soumises à la dessiccation dans l'étuve B (fig. 96). Elle consiste en une boîte de cuivre d'environ 20 centimètres de côté, faite d'une double enveloppe destinée à contenir de l'eau. Elle est munie d'une porte dans laquelle est percée une petite ouverture pour la ventilation, et qu'on peut ouvrir ou fermer à volonté. Une des cheminées au sommet de la boîte communique avec l'enveloppe à double fond et sert à la remplir d'eau; l'autre communique avec la chambre intérieure dans laquelle on met la substance à dessécher placée dans un verre de montre, dont le bord est rodé de telle sorte qu'il puisse être recouvert hermétiquement par un autre verre de montre semblable, maintenu solidement pendant l'opération du pesage au moyen d'un petit appareil représenté dans la figure 97.

Si on a besoin d'une température plus élevée que celle de l'eau bouillante, on peut remplir l'étuve d'une huile fixe et on règle la température au moyen d'un thermomètre. L'étuve A (fig. 95) est un appareil indispensable dans un laboratoire de chimie; elle sert à compléter l'évaporation d'un

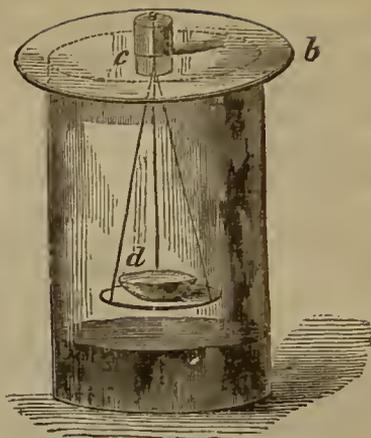


Fig. 94.

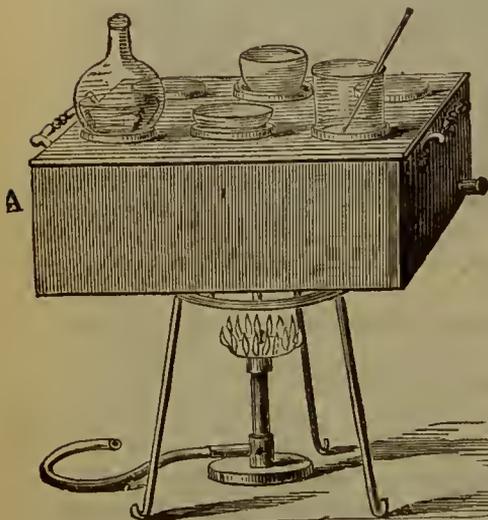


Fig. 95.

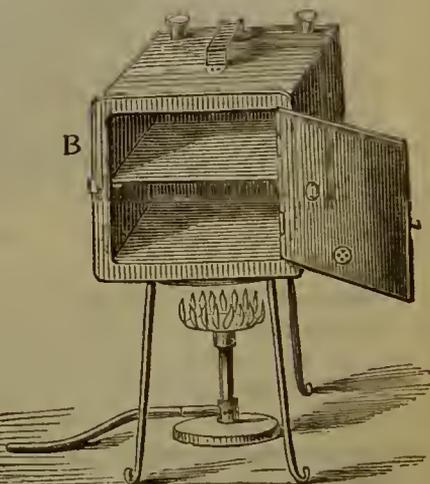


Fig. 96.

liquide à une température constante. Elle est aussi très utile pour les digestions, les concentrations et nombreuses autres opérations qui nécessitent la température de l'eau bouillante.

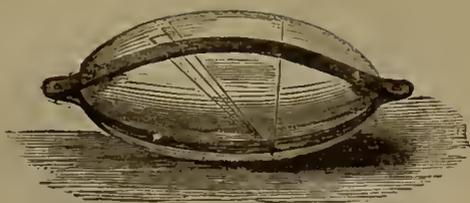


Fig. 97.

La figure 98 représente un appareil très utile pour la dessiccation des substances à une température quelconque. Il consiste en une boîte cylindrique de cuivre munie d'une double enveloppe et d'un double fond percé de trous pour rendre plus égale la diffusion de l'air à l'intérieur. Il est aussi muni d'une cheminée étroite, qui détermine un violent courant d'air dans la chambre, et d'un thermomètre pour régulariser la température.

Les substances à dessécher sont placées dans des soucoupes ou des verres de montre sur une toile métallique placée à environ 5 centimètres du fond. En réglant soigneusement la flamme d'une lampe à l'huile ou de gaz placée au-dessous, il est facile de maintenir aussi longtemps que l'on veut une température parfaitement uniforme.

On voit dans la figure 99 une disposition propre à dessécher des substances dans un courant d'air sec produit par aspiration.

La substance est introduite dans un petit tube recourbé *c*, qui a été pesé. Le renflement de ce tube est plongé dans l'étuve de cuivre *b*, remplie d'une solution saturée de sel marin; le tube est maintenu en place par

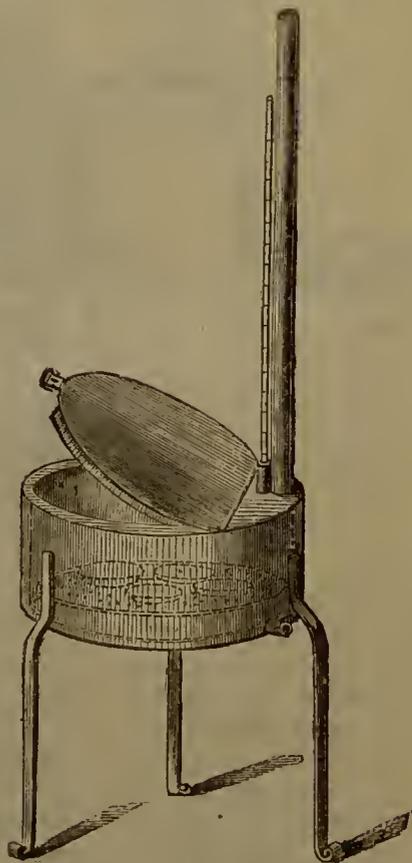


Fig. 98.

un couvercle muni de deux ouvertures destinées à laisser passer les deux branches recourbées; la plus large branche est unie au moyen d'un tube recourbé et d'un caoutchouc à un tube contenant des fragments de chlorure de calcium, et la branche la plus étroite est reliée à un autre tube contenant du chlorure de calcium et recourbée à angle droit de façon à passer à travers le bouchon de l'*aspirateur* A et à atteindre presque le fond.

Cet aspirateur est rempli d'eau et, en amorçant le siphon, il s'écoule un mince filet d'eau qui peut être réglé par le robinet *s*; l'espace devenu libre est rempli par l'air qui passe

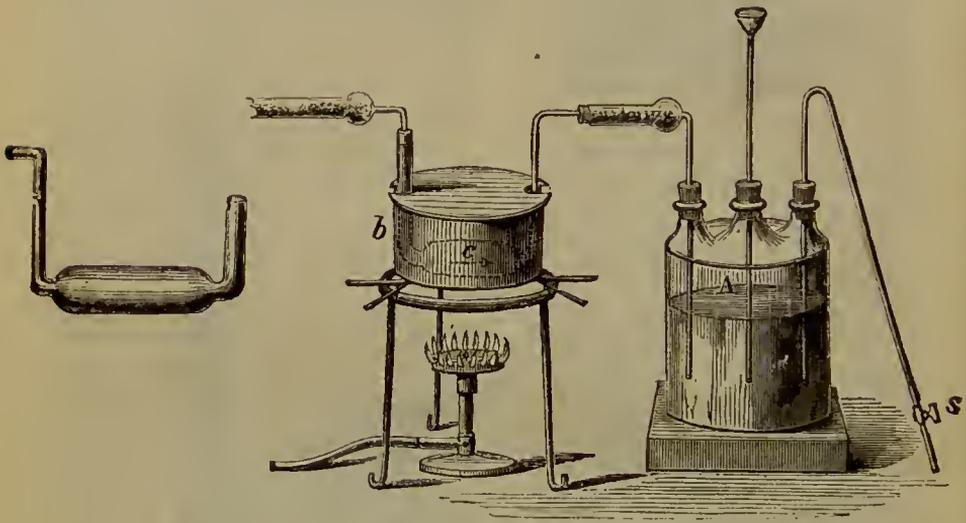


Fig. 99.

à travers le tube *c* en se desséchant pendant son passage sur le chlorure de calcium. On remplit l'étuve, soit avec de l'eau, soit avec une solution saturée de sel marin ou de chlorure de calcium, selon le degré de température que l'on veut atteindre.

La figure 100 montre un appareil pour dessécher dans le vide une substance, à n'importe quelle température. La substance est placée dans un tube de verre *e* qui passe à travers un collier de cuivre dans l'étuve à air *f*. Ce tube est hermétiquement fermé avec un bon bouchon dans lequel passe un tube de verre recourbé qui établit une communication avec le tube *d* contenant du chlorure de calcium et finalement avec la pompe aspirante *b*.

En donnant quelques coups de piston on obtient un vide satisfaisant, et, au moyen des robinets *a* et *c*, on laisse passer

de temps en temps l'air qui se débarrasse de toute l'humidité, avant de pénétrer dans le tube qui contient les substances, en passant dans le tube à chlorure de calcium *d*.

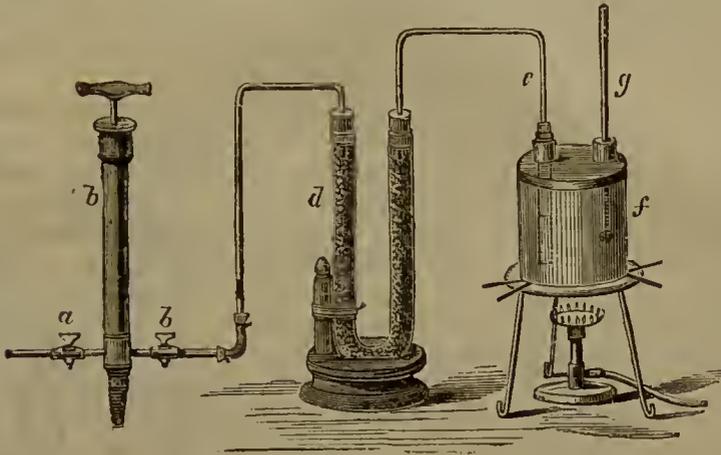


Fig. 100.

Dans le cas où l'on voudrait opérer à l'abri de l'air atmosphérique, on place la substance à dessécher dans un flacon plongé dans un bain d'huile, muni d'un thermomètre et, au moyen de la pompe aspirante, on fait passer un courant d'hydrogène ou d'acide carbonique dans le tube de chlorure de calcium, placé à gauche dans la figure 101.

L'air dans le flacon est raréfié à l'aide de quelques coups de piston; on ferme alors le robinet de la pompe et on ouvre celui qui communique avec le réservoir à gaz; un

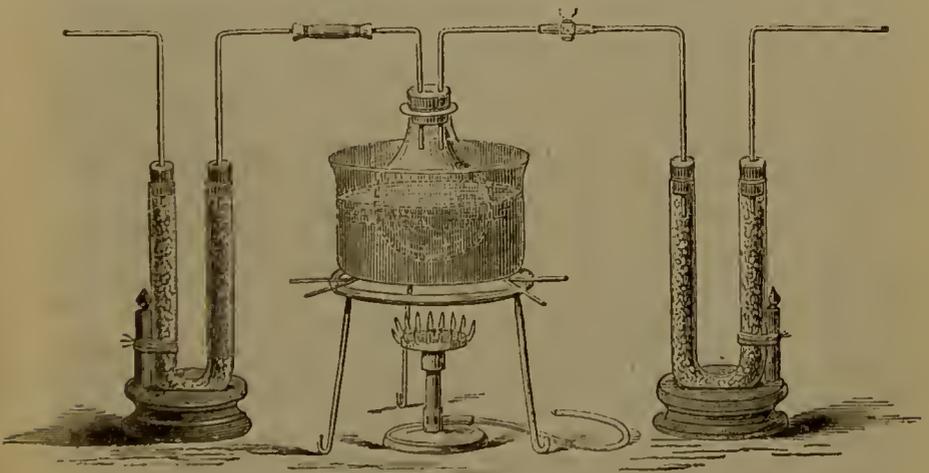


Fig. 101.

courant de gaz sec se précipite dans le flacon. On répète cette opération deux ou trois fois jusqu'à ce que l'appareil soit complètement rempli de gaz sec. On élève alors le bain d'huile à la température voulue; on refait le vide dans le flacon et on laisse pénétrer de nouveau du gaz sec. Au bout d'une heure la dessiccation sera complète.

Quant aux substances qui peuvent supporter une chaleur rouge sans se décomposer, on peut déterminer la quantité d'eau qu'elles contiennent en les chauffant dans un tube avec du *carbonate de plomb* parfaitement sec et en recevant l'eau dans un tube contenant du chlorure de calcium.

DEXTRINE. — C'est une modification isomérique de l'amidon. Elle a pour formule $C^{12} H^{10} O^{10}$. On la prépare industriellement en chauffant dans une étuve, à 100° , de la fécule arrosée d'eau aiguisée d'acide nitrique. Son nom lui vient de son action sur la lumière polarisée, qu'elle dévie à droite. Elle est soluble dans l'eau et lui donne une apparence analogue au sirop de gomme, qu'elle sert souvent à falsifier. l'alcool la précipite de ses solutions aqueuses.

DISSOLVANT. — Se dit d'une substance quelconque qui en dissout une autre. L'eau est un dissolvant du sucre et d'un grand nombre de substances. L'éther est un dissolvant du brome. Le mercure dissout l'or, l'argent, l'étain; le zinc fondu est un dissolvant du cuivre.

DISTILLATION. — C'est une opération qui consiste à séparer les substances volatiles des substances fixes ou des substances moins volatiles auxquelles elles sont associées. Ces substances volatiles doivent être, par conséquent, dirigées dans un appareil dans lequel la vapeur, en y arrivant, subisse un refroidissement et soit ramenée à l'état liquide pour être recueillie dans un vase séparé.

Le mode général de distillation est représenté dans la figure 102, le sommet de la cornue est protégé contre l'influence réfrigérante de l'air au moyen d'un chapeau de papier épais ou de carton muni d'une large échancrure pour recevoir le col de la cornue. L'extrémité de celle-ci est unie avec un long tube, soit au moyen d'un bouchon, soit au moyen d'un lut; on peut également faire un raccordement exact au moyen de bandes de parchemin humide ou de caoutchouc, et on fait arriver l'extrémité du tube dans le col du flacon où les produits de la distillation sont reçus. Le ballon récepteur est plongé dans un vase d'eau froide où flottent des morceaux de glace. Afin de liquéfier autant que possible la vapeur arrivant de la cornue, on enveloppe le col de plusieurs feuilles de papier buvard immédiatement au-dessous de la courbure; plus loin, juste au-dessus du point où le col entre dans le tube, on entoure

d'étoupes et on en laisse pendre les extrémités de 10 à 12 centimètres.

Le papier est imbibé d'eau provenant d'un large entonnoir muni d'un filtre placé immédiatement au-dessus ou dans une position telle que les gouttes d'eau tomberont et

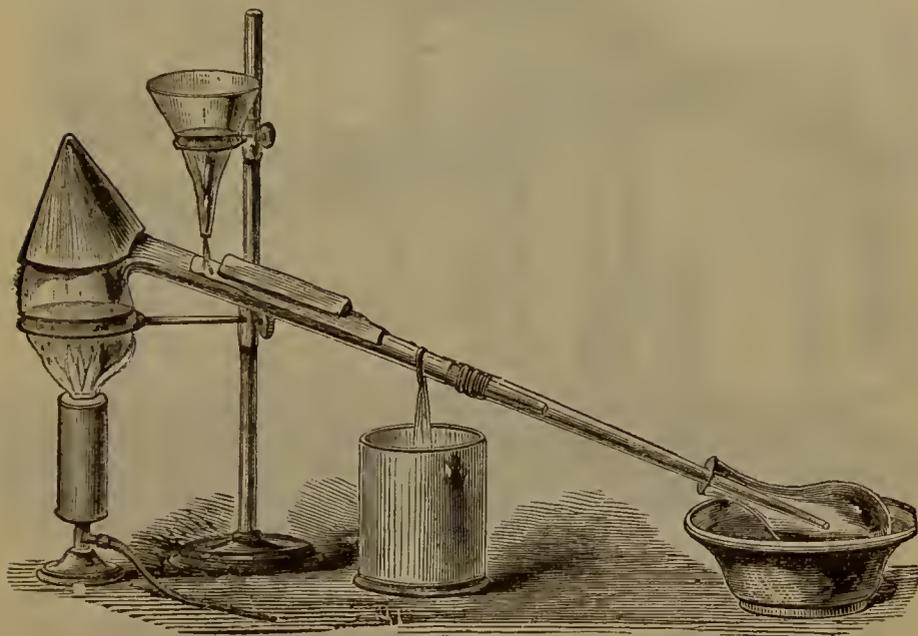


Fig. 102.

se répandront sur le papier. Celui-ci sera vite saturé et l'eau s'écoulera jusqu'à l'étaupe et d'où elle tombera dans un vase placé au-dessus; pourvu que le filet d'eau ne soit pas trop considérable, il n'en entrera pas dans le récipient.

Dans la cas où les produits ne sont pas facilement condensés et dans le cas où l'appareil précédent n'est pas applicable, on peut employer le condensateur de *Liébig*, qu'on voit dans la figure 105.

Cet appareil est très utile et très commode. Le condensateur est un cylindre creux de métal ou de verre, par le centre duquel passe un tube de verre fixé au moyen d'un bouchon auquel il est joint exactement par un lut. Ce tube est adapté, soit par un bouchon, soit par un tube avec l'extrémité de la cornue. On fait couler d'un réservoir placé au-dessus un courant d'eau continu par l'entonnoir et qui pénètre dans le cylindre par la partie la plus basse. L'eau échauffée par la condensation de la vapeur en sort

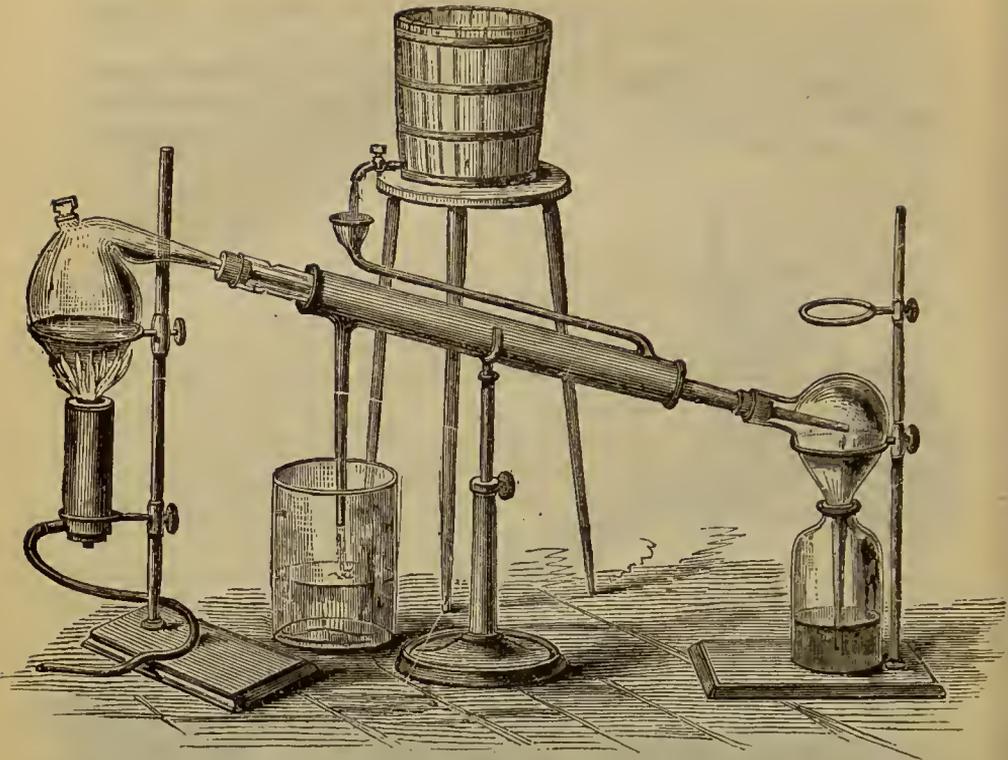


Fig. 103.

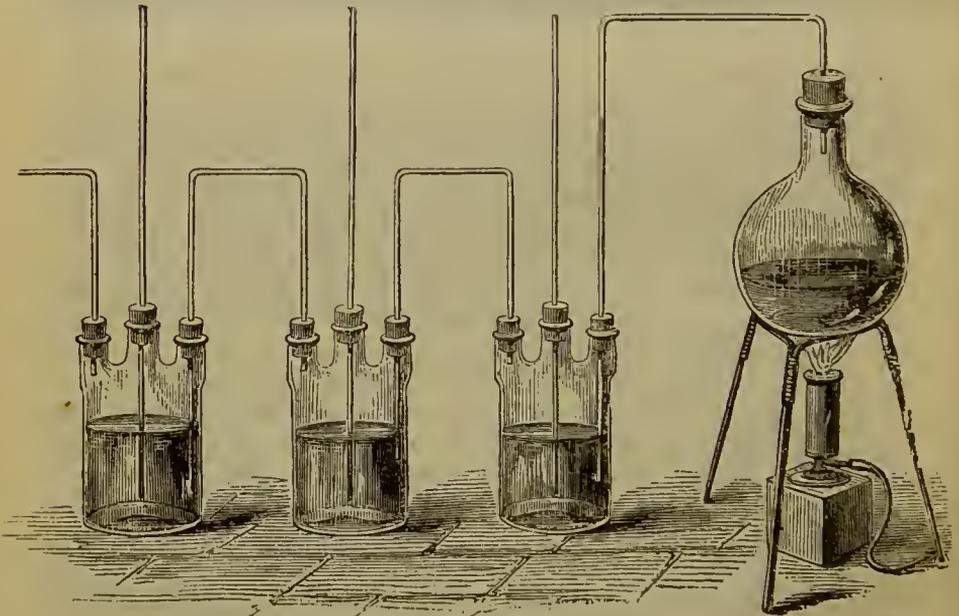


Fig. 104.

par le tube vertical placé au-dessous de la partie supérieure du cylindre. On maintient ainsi tout l'appareil constamment froid.

Quand on désire diriger les produits gazeux de la distillation dans des vases contenant de l'eau ou d'autres liquides, comme dans la préparation des acides chlorhydrique et sulfureux, de la solution d'ammoniaque, etc., on emploie fréquemment la disposition représentée dans la figure 104.

Elle consiste en une série de vases placés l'un à côté de l'autre et reliés par des tubes de telle sorte que le tube provenant d'un vase descend presque jusqu'au fond du vase qui le suit. Une simple inspection de la figure montrera la direction dans laquelle le courant est censé passer. Après avoir agi sur l'eau ou la solution dans le premier flacon, il passe par le tube recourbé dans le second et de là dans le troisième. Cette disposition a reçu le nom d'appareil de *Woulf* (voir fig. 110).

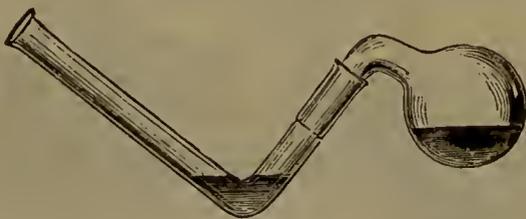


Fig. 105.

Il peut arriver quelquefois que l'on ait besoin de recueillir pendant la distillation, outre le liquide à distiller, les produits gazeux non condensables. Pour atteindre ce but on recourbe le tube du dernier flacon de l'appareil de *Woulf*, et on le fait arriver sous la cloche d'une pompe pneumatique.

Lorsqu'on opère sur une petite quantité on peut se servir comme récepteur d'un tube recourbé de la manière représentée dans la figure 105, et on distille exactement de la même façon qu'avec une cornue et un récepteur ordinaire.

EAU RÉGALE. — On l'appelle ainsi de la propriété qu'elle possède de dissoudre l'or, qui était appelé par les alchimistes le *roi des métaux*.

L'eau régale est un mélange d'acide chlorhydrique et nitrique en proportion variable, suivant l'emploi auquel on le destine.

La formule la plus générale et qui est employée dans les

arts, consiste à mélanger 1 partie d'acide nitrique à 35° Baumé avec 4 parties d'acide chlorhydrique à 22°.

L'eau régale dissout non seulement l'or, mais encore le platine; le rhodium et l'iridium résistent à son action.

EFFLORESCENCE (de *efflorescere*, fleurir). — C'est une formation de petits cristaux circulaires ayant l'apparence d'une mousse fine ou de moisissures, qui se forme à la surface des corps. Cette formation est due à l'évaporation ou à la perte de l'eau éprouvée par les substances salines.

FILTRATION. — C'est une opération d'un usage constant dans les laboratoires et qui consiste à séparer les particules solides qui peuvent être mélangées à un liquide ou s'y trouver en suspension. A cet effet, on fait passer le liquide à travers un linge, du papier ou toute autre substance appropriée.

Généralement on effectue cette opération au moyen de disques circulaires de bon papier à filtre blanc, de la dimension voulue, que l'on plie en quatre; on l'ouvre de manière à lui donner une forme conique comme on le voit (*fig. 106*).

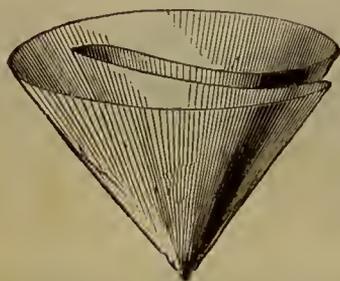


Fig. 106.

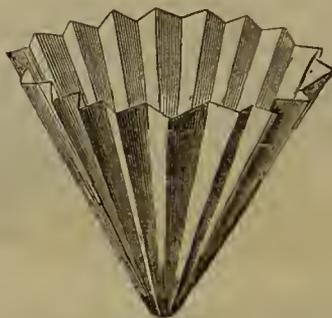


Fig. 107.

Le filtre ainsi préparé est placé dans un entonnoir de verre en prenant soin qu'il ne dépasse pas les bords de l'entonnoir.

Dans les analyses qualitatives, où on désire faire l'opération aussi rapidement que possible, et dans les cas où l'on a à séparer une quantité considérable de précipité, la filtration étant la partie la plus importante, on peut plier le filtre de la manière montrée dans la figure 107, de façon à l'empêcher d'adhérer au verre. On emploie aussi quelquefois dans le même but des entonnoirs cannelés.

L'entonnoir pendant la filtration est placé sur un support, et si le liquide à filtrer est contenu dans un vase à large ouverture, on le fait couler soigneusement le long d'une baguette de verre, comme on le voit dans la figure 108. Le bord du vase est graissé, ce qui empêche les gouttes de

liquide d'y adhérer et on évite ainsi toute perte du liquide qui tendrait à couler le long des parois du vase. Le liquide clair, tel qu'il tombe de l'entonnoir, ne doit pas arriver

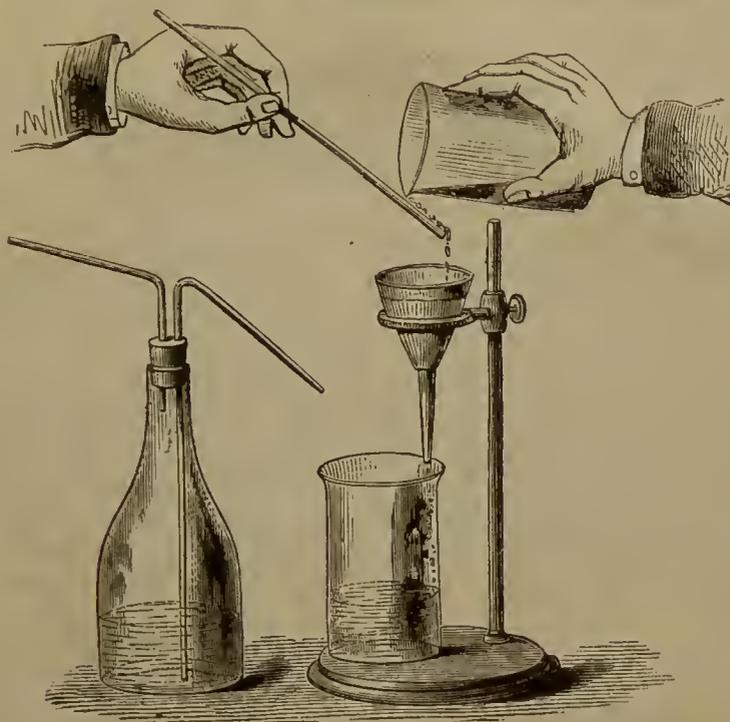


Fig. 108.

directement dans le récepteur, mais doit tomber sur le côté, comme on le voit dans la figure. Par ce moyen on évite les éclaboussures et par suite toute déperdition du produit.

GANGUE. — Matières terreuses ou minérales adhérentes à un minéral métallique.

LÉVIGATION. — C'est une opération qui a pour but de séparer un mélange de particules lourdes et de particules légères en agitant la masse avec de l'eau et en la décantant soigneusement. L'eau entraîne les particules les plus légères, tandis que les plus lourdes tombent au fond. Les minerais métalliques sont séparés de leur gangue par ce moyen.

NEUTRALISATION. — On dit qu'il y a neutralisation lorsqu'un acide réagit sur une base ou *vice versa*; le résultat de cette action réciproque est de faire disparaître les propriétés particulières à chacune de ces substances. Ainsi, par exemple, quand on verse de la soude dans l'acide sulfurique en

proportion telle que la liqueur ne rougisse pas le papier de tournesol, on dit que ces substances sont neutralisées et le résultat de leur combinaison est un sel, qui est, dans le cas présent, du sel de *Glauber* ou sulfate de soude.

OCTAÈDRE. — Cristal ayant huit faces. La figure 109 représente un octaèdre régulier.



Fig. 109.

ORGANIQUES (MATIÈRES). — Les différentes substances appartiennent soit au règne végétal, soit au règne minéral, soit au règne animal. Celles qui appartiennent au règne animal ou végétal étant organisées, c'est-à-dire étant des corps vivants, sont appelées corps *organiques*. Les minéraux sont des corps inertes ou inorganisés, sont appelés *inorganiques*.

PAPIER RÉACTIF. — Ce sont des papiers qui ont été trempés dans une solution de certaines matières colorantes végétales ou dans certaines solutions de sels métalliques capables de prendre une teinte distinctive et caractéristique quand on les met avec d'autres substances pour lesquelles elles sont employées comme réactif pour en déceler la présence. Ainsi le papier coloré en bleu avec de la teinture ou avec une solution aqueuse de tournesol devient rouge quand on le met en contact avec les acides.

Le papier coloré en jaune avec une solution de curcuma brunit lorsqu'il se trouve en contact avec des alcalis.

Le papier plongé dans une solution de chou rouge est gris, mais il devient d'un rouge éclatant au contact des acides, et d'un beau vert au contact des alcalis.

Le papier qui a été immergé dans une solution d'acétate de plomb noircit par l'hydrogène sulfuré.

Le papier imbibé d'une solution de ferrocyanure de potassium bleuit par son contact avec une solution d'un sel de fer au maximum.

Le papier imbibé d'une solution de ferricyanure de potassium bleuit au contact d'une solution d'un sel de fer au minimum, mais n'est pas altéré par une solution d'un sel de fer au maximum, etc.

POIDS SPÉCIFIQUE. — Le poids relatif d'un corps d'un certain volume, comparé à un autre corps du même volume pris comme unité. Il exprime par conséquent la proportion ou la quantité de matière contenue dans un corps, comparée à la proportion ou à la quantité de matière contenue dans un autre corps de même volume pris par unité.

Le poids spécifique ou la densité d'un corps solide ou liquide est le rapport qui existe entre le poids de ce corps et le poids d'un égal volume d'eau distillée à $+ 4^{\circ}$, l'eau étant prise pour terme de comparaison. Par conséquent lorsqu'on

dit que la densité du mercure est 13,59 et celle du fer 7,788, cela signifie que sous le même volume, le mercure contient 13,59 et le fer 7,788 fois plus de matière que l'eau.

Pour le gaz on a pris comme terme de comparaison le poids d'un litre d'air à la température 0° et sous la pression atmosphérique de 0^m,76. Le litre d'air pèse 1^{sr},295.

Ainsi, par exemple, on dit que la densité de l'oxygène est de 1,1056; cela signifie qu'un litre de ce gaz à 0° pèse 1^{sr},295 (poids de 1 litre d'air sec à 0°, sous la pression de 0^m,760) \times 1,1056 = 1^{sr},430.

La marche à suivre pour prendre la densité d'un corps est décrite dans tous les traités de physique.

HYDRATES (de *υδωρ*, eau). — Composés résultant de l'union d'acides, de bases et de sels avec de l'eau qui s'y trouve fixée en proportions déterminées.

PORPHYRISATION. — Cette opération consiste à réduire une substance en poudre impalpable. On y arrive en amenant préalablement la substance à l'état pâteux, soit avec de l'eau, soit avec quelqu'autre liquide, puis on l'écrase sur une pierre plate très dure appelée porphyre, au moyen d'une molette que l'on promène sur le porphyre.

Si la substance était altérable par l'eau, on porphyriserait à sec; l'opération serait alors bien moins facile.

PRÉCIPITÉ (de *precipitare*, tomber). — Nom donné aux substances qui ont été séparées à l'état solide de leurs dissolutions. Ainsi, par exemple, si à une solution d'acétate de plomb on ajoute une dissolution de sulfate de soude ou d'acide sulfurique dilué, une poudre blanche, qui est du sulfate de plomb, tombera au fond du vase, ou, en langage chimique, sera précipitée.

RÉACTIF. — C'est le nom donné à une substance quelconque qui, dans le cours d'une analyse chimique, peut être employée à découvrir la présence d'autres substances. Par exemple; si on verse dans une liqueur contenant un sel de peroxyde de fer un peu d'infusion ou de teinture de noix de galle, on verra une couleur noir violacé (encre). L'infusion de noix de galle est donc un réactif du peroxyde de fer. Si on verse une goutte d'acide dans la teinture bleue de tournesol, la solution rougit instantanément; le tournesol est donc un réactif des acides.

SELS. — Dans une acception générale ce sont des composés résultant de l'action d'un acide sur une base (voyez *Base*) ou de l'action de deux substances l'une sur l'autre; l'une agissant comme acide neutralise l'autre qui se comporte comme une base. Un *sel acide* est un sel dans lequel l'acide se trouve en excès. Un *sel basique* est un sel dans lequel la base prédomine.

SUBLIMATION (de *sublimis*, haut). — C'est une opération qui a pour but, étant donné un corps solide, de le réduire en vapeur à l'aide de la chaleur, puis de condenser ces vapeurs dans un espace froid sans toutefois modifier la composition chimique de ce corps.

Le but qu'on se propose dans cette opération est variable ; la sublimation s'emploie :

1° Pour l'obtention de certaines substances, de l'acide benzoïque, par exemple ;

2° Comme mode particulier de pulvérisation. Tel est le cas du calomel à la vapeur ;

3° Comme moyen de purification, quand on a, par exemple, à séparer des substances volatiles de matières fixes ou terreuses, comme pour le soufre, l'iode, etc. ;

4° Pour produire certains phénomènes d'isomérisie ; si l'on prend du biiodure de mercure qui est rouge et qu'on le chauffe brusquement, ce biiodure fond et ne manifeste aucun phénomène particulier. Si, au contraire, on chauffe à une douce chaleur, le biiodure se vaporise sans fondre et la poudre qui se condense est jaune ; il suffit alors de la comprimer avec une baguette de verre ou mieux de la porphyriser pour lui rendre sa couleur rouge. Plusieurs substances sont dans ce cas ;

5° On se sert encore de la sublimation pour opérer la cristallisation de certains corps complètement insolubles dans tous les dissolvants. Ainsi le protoiodure de mercure qui constitue une poudre d'un jaune verdâtre amorphe donne par la sublimation des cristaux rouges.

La nature des vases employés varie avec la substance.

APPAREIL DE WOLFF. — Ainsi appelé du nom de l'inventeur.

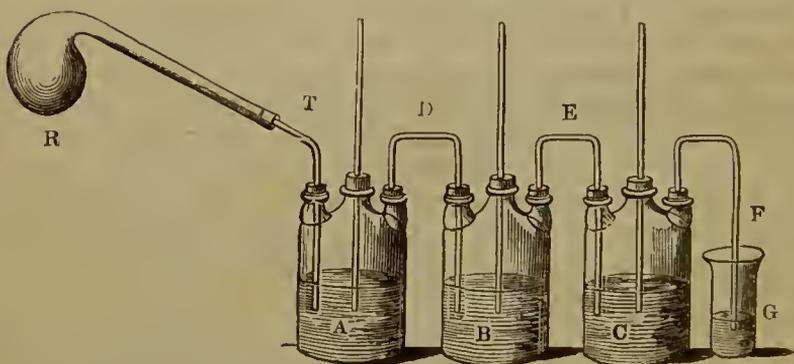


Fig. 110.

Il consiste en une série de vases tubulés et a pour but de faciliter l'absorption des gaz par des liquides. Ces flacons ou

vases sont réunis par des tubes et disposés de telle sorte que le gaz qui n'a pas été absorbé par le liquide contenu dans le premier vase traverse celui qui est contenu dans le second, puis celui du troisième et ainsi de suite. L'appareil est représenté dans la figure 110.

R est la cornue d'où se dégage le gaz qui doit être absorbé ; cette cornue est adaptée au flacon ABC de la manière indiquée : dans la figure, A B C sont des flacons à trois tubulures munis de bouchons fermant hermétiquement ; ces bouchons sont percés pour laisser passage aux divers tubes.

Les flacons A et B, B et C sont reliés entre eux par des tubes de verre deux fois recourbés ou par des tubes droits reliés entre eux au moyen de caoutchouc vulcanisé ou ordinaire, en D et E. Les tubes droits S, S', S'' sont des tubes de sûreté qui ont pour but d'empêcher l'absorption. Les tubes T, D, E ne doivent plonger que très peu dans le liquide, autrement la pression serait trop considérable et entraverait le dégagement du gaz.



