

L. CAMPREDON

GUIDE PRATIQUE
DU
CHIMISTE MÉTALLURGISTE
ET DE L'ESSAYEUR

PARIS & LIÈGE
CH. BÉRANGER ÉDITEUR

GUIDE PRATIQUE
DU
CHIMISTE MÉTALLURGISTE
ET
DE L'ESSAYEUR

GUIDE PRATIQUE
DU
CHIMISTE MÉTALLURGISTE
ET
DE L'ESSAYEUR

DESCRIPTION
DES PROCÉDÉS SUIVIS POUR L'ÉCHANTILLONNAGE ET L'ANALYSE CHIMIQUE
DES COMBUSTIBLES, DES GAZ, DES MATÉRIAUX RÉFRACTAIRES,
DES EAUX INDUSTRIELLES
DES MINÉRAIS, MÉTAUX, ALLIAGES, LAITIERS SCORIES,
PRODUITS MÉTALLURGIQUES DIVERS, ETC.

PAR

L. CAMPREDON

Officier d'Académie,
Chimiste Métallurgiste, Essayeur du Commerce,
Fondateur du Laboratoire Métallurgique et Industriel de Saint-Nazaire.
Ancien chef des Laboratoires des Forges de Fourchambault et Imphy,
des Acéries, Hauts Fourneaux et Forges de Trignac.

PRÉFACE DE M. P. MAHLER, INGÉNIEUR CIVIL DES MINES

*Ouvrage honoré d'une récompense
de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale.*

Deuxième édition, revue, corrigée et augmentée.

AVEC LA COLLABORATION DE

G. CAMPREDON

Chimiste, Essayeur du Commerce.

PARIS

LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE CH. BÉRANGER, ÉDITEUR

SUCCESSEUR DE BAUDRY ET C^o

PARIS, 15, RUE DES SAINTS-PÈRES, 15

LIÈGE, 21, RUE DE LA RÉGENCE

1909

Tous droits réservés

ERRATA

- Page 34, ligne 2, *au lieu de* : flancs, *lire* : flans.
Page 36, ligne 23, *au lieu de* : elles, *lire* : ils.
Page 36, ligne 23, *au lieu de* : refondues, *lire* : refondus.
Page 61, ligne 38, *au lieu de* : resse, *lire* : presse.
Page 76, ligne 13, *au lieu de* : centimètres, *lire* : centimètres cubes.
Page 76, ligne 33, après 4, 5, supprimer centimètres cubes.
Page 93, ligne 30, *au lieu de* : un disque de papier suédois de Munktell de même diamètre, donne 0,00056 de cendres ; il est vrai que la deuxième marque coûte moitié moins que la première, *lire* : un disque de papier suédois de Munktell de même diamètre, donne 0,000058 de cendres et coûte le même prix.
Page 119, ligne 36, *au lieu de* : ferrocyanures, *lire* : ferrocyanures.
Page 131, ligne 9, *au lieu de* : $AzHCl$, *lire* : AzH^4Cl .
Page 339, ligne 21, *au lieu de* : $Bi^4O^3 + 0,8965 + Bi$, *lire* : $Bi^3O^3 \times 0,8965 = Bi$.
Page 347, ligne 31, *au lieu de* : creuset de platine, *lire* : creuset de nickel.
Page 354, ligne 3, *au lieu de* : calorimétriquement, *lire* : colorimétriquement.
Page 364, ligne 35, *au lieu de* : calorimétrique, *lire* : colorimétrique.
Page 443, ligne 26, *au lieu de* : $\frac{0,995}{4000}$ *lire* : $\frac{0,996}{4000}$.
Page 449, ligne 4, *au lieu de* : bleuit, *lire* : bleuir.
Page 451, ligne 30, *au lieu de* : flaon, *lire* : flacon.
Page 513, ligne 31, *au lieu de* : 9,9 gr. — 10,0 gr. — 10,0 gr., *lire* : 9,9 cc. — 10,0 cc. — 10,0 cc.
Page 538, ligne 13, *au lieu de* : oxydet, *lire* : oxyder.
Page 539, ligne 33, *au lieu de* : longe, *lire* : longue.
Page 581, ligne 20, *au lieu de* : et reçoit, *lire* : et on reçoit.
Page 592, ligne 12, *au lieu de* : le, *lire* : la.
Page 593, ligne 15, *au lieu de* : cinq minutes. de plus, *lire* : cinq minutes de plus.
Page 593, ligne 22, *au lieu de* : etc., *lire* : etc.
Page 606, ligne 4, *au lieu de* : à la litharge, *lire* : à de la litharge.
Page 618, ligne 18, *au lieu de* : fort, après avoir chauffé, *lire* : fort. Après avoir chauffé.
Page 622, ligne 30, *au lieu de* : gangues, cuivres, etc., *lire* : gangue, cuivre, etc.
Page 630, ligne 32, *au lieu de* : 100 cc. = 1 gramme. *lire* : 50 cc. = 1 gramme.
Page 633, ligne 5, *au lieu de* : enlevée, *lire* : enlevé.
Page 637, ligne 36, *au lieu de* : 0,00025 gr. Mn, *lire* : 0,00010 Mn.
Page 638, ligne 29, *au lieu de* : séparée par filtration du fer et du manganèse, *lire* : séparée par filtration du fer, de l'alumine et de l'acide phosphorique.
Page 649, ligne 1, *au lieu de* : byoxyde, *lire* : bioxyde.
Page 669, ligne 20, *au lieu de* : carbonat, *lire* : carbonate.
Page 671, ligne 34, *au lieu de* : bouton, *lire* : bouton.
Page 691, ligne 23, *au lieu de* : iqueur, *lire* : liqueur.
Page 704, ligne 33, *au lieu de* : oxyhydrique, *lire* : oxhydrique.
-

PRÉFACE

DE LA PREMIÈRE ÉDITION

L'ouvrage que je présente au public a été écrit spécialement pour les métallurgistes que les auteurs de manuels avaient, jusqu'à présent, en France, un peu oubliés.

Sans doute, les aide-mémoire ne manquent pas ; mais ils sont forcément incomplets.

Je connais aussi des guides de l'essayeur et des traités de docimasia estimables. En réalité, les premiers se bornent à la reproduction de livres publiés depuis longtemps à l'étranger et par conséquent mal au courant du progrès. Les traités de docimasia, d'autre part, rendent de grands services ; mais il n'en est pas moins vrai que ces encyclopédies volumineuses sont plus souvent dans la bibliothèque que sur la table du laboratoire.

Le livre de M. Campredon est plus maniable. Il contient cependant tous les détails nécessaires pour guider les chimistes d'usine dans le choix des méthodes de dosage et dans l'exécution de la plupart des analyses qu'ils peuvent avoir à exécuter. L'auteur a su faire un manuel réellement pratique.

Les titres des premiers chapitres en sont la meilleure preuve. M. Campredon y présente des questions que les traités de chimie industrielle laissent trop souvent dans l'obscurité, malgré leur grande importance : le prélèvement et la préparation des échantillons, l'essai des combustibles et des gaz, l'examen des produits réfractaires et des eaux industrielles.

L'auteur donne ensuite un chapitre à chacun des métaux et

aux alliages. Le plan des chapitres est à peu près uniforme. On y trouve successivement les caractères distinctifs du métal en question, les principes de sa préparation, l'essai et l'analyse complète de ses minerais et des résultats de sa métallurgie tels que produits intermédiaires (matte, speiss), produits finis, produits accessoires (scories, laitiers).

On a réservé une large part au fer et aux nombreux essais chimiques qui intéressent les forgerons. En écrivant ce chapitre, l'auteur a surtout consulté l'expérience qu'il a acquise durant un long séjour dans les laboratoires d'usines. Il a donc su indiquer et préciser les méthodes de dosage rapides et exactes qui servent à suivre et à contrôler les opérations sidérurgiques. Sur ce point le lecteur trouvera dans le livre de M. Campredon une quantité de détails qu'il chercherait vainement ailleurs.

Pour les petits métaux, l'auteur a mis à profit les conseils de chimistes habiles, travaillant comme lui dans les laboratoires industriels; et, cette partie du manuel est traitée d'une façon aussi satisfaisante que celle qui est consacrée au fer.

J'ajoute que M. Campredon a pris pour guides les ouvrages classiques de A. Carnot, de Ledebur, de Fresenius, d'Arnold, de Blair, du baron Hans Jüptner, de de Koninck, etc., se gardant ainsi contre les erreurs qui se glissent si facilement dans un manuel.

Les dernières pages du livre réunissent des tables d'un usage courant dans les laboratoires et un appendice. Cet appendice donne des renseignements sur des études récentes de points intéressants de la chimie métallurgique.

Telles sont les grandes lignes du *Guide pratique du Chimiste Métallurgiste et de l'Essayeur*.

L'ouvrage est appelé à rendre de réels services; sa lecture m'a cependant suggéré quelques remarques.

L'auteur n'a pas, à mon avis, mis suffisamment en lumière un point très important : le choix des méthodes d'attaque. En outre, M. Campredon ne parle presque pas des procédés qualitatifs d'analyse au chalumeau. Or la méthode du chalumeau est d'un

réel intérêt pour les mineurs et les géologues qui ont sans cesse l'occasion de l'appliquer.

Je regrette également que l'auteur n'ait pas exposé plusieurs procédés d'investigation qui prennent chaque jour plus d'importance dans les laboratoires industriels.

Dans la crainte de rendre trop volumineux un livre déjà très considérable, l'auteur aurait pu glisser plus légèrement sur les sujets trop élémentaires ou sortant du cadre d'un manuel et aborder certains points nouveaux : par exemple, la mesure des hautes températures dont les services ne sauraient être mis en doute depuis les travaux de M. Le Châtelier et de M. Roberts-Austen, la micrographie des métaux que M. Osmond, M. Martens, M. Guillemin, et plus récemment M. Charpy¹ ont introduites dans un grand nombre de laboratoires.

Je signale enfin la méthode si simple et si pratique des *épreuves à la corrosion*.

Cette méthode, très employée dans les aciéries allemandes, est due à Kerl et à M. Osmond.

Voici comment on l'applique actuellement d'après M. Tetmayer : la surface (acier ou fer) à essayer est d'abord polie et soigneusement nettoyée, la pièce est ensuite placée dans un liquide destiné à provoquer la corrosion.

Ce liquide se compose, pour un litre d'eau, de 100 grammes d'iode sublimé et de 200 grammes d'iodure de potassium. La durée d'immersion de la surface dépend de la profondeur que l'on désire donner à la corrosion : ordinairement deux minutes suffisent.

Il suffit alors d'examiner l'échantillon pour constater la présence de taches plus ou moins foncées suivant le degré de carburation et la nuance du métal. On en déduit des indications précieuses pour la conduite des opérations métallurgiques. Je prie d'ailleurs les chimistes que cette question intéresserait de se reporter à l'article de M. Tetmayer, publié en août 1897 dans le *Bulletin de la Commission Internationale des chemins de fer*.

¹ Voir *Bulletin de la Société d'Encouragement*, 1896.

Les remarques précédentes ne sauraient compromettre l'accueil favorable que réservent les métallurgistes au livre de M. Campredon. Les chimistes d'usines consulteront souvent le *Guide pratique*, prouvant ainsi à l'auteur qu'il a atteint son but, qui est de les aider dans leurs travaux en leur épargnant bien des recherches et bien des tâtonnements.

P. MAHLER.

Paris, septembre 1897.

INTRODUCTION

DE LA PREMIÈRE ÉDITION

M. P. Mahler, ingénieur civil des mines, a bien voulu présenter notre ouvrage aux chimistes et aux métallurgistes.

Il l'a fait, en termes vraiment trop élogieux, mais d'une façon si complète qu'il ne nous reste rien à dire en ce qui concerne le but poursuivi.

Avant d'aborder notre sujet, nous sommes heureux d'exprimer notre reconnaissance envers tous ceux qui nous ont aidé et encouragé dans notre lourde tâche.

A la première place nous citerons M. Progneaux, directeur général de la Société des Aciéries, Hauts Fourneaux et Forges de Trignac, grâce à la haute bienveillance duquel nous avons pu poursuivre et publier les études qui nous ont conduit à la rédaction de ce livre. Qu'il veuille bien accepter l'hommage de nos plus vifs remerciements.

Bon nombre de nos collègues, parmi lesquels plusieurs chefs de Laboratoire d'usines métallurgiques, ont bien voulu nous éclairer de leurs conseils et nous soutenir de leur expérience. Nous devons une mention toute spéciale à M. L. Guillaume dont les amicales indications nous ont été fort précieuses.

Enfin, nous tenons à rendre à nos collaborateurs de tous les jours, MM. G. Découpy, Gébeaux, Boyer, Qiquéro et Léonard pour la partie chimique, Angebeaux pour nos croquis, le juste témoignage de notre gratitude pour leur concours dévoué.

Un index bibliographique, placé à la fin de ce travail, relate les sources auxquelles nous avons puisé la meilleure partie de nos matériaux.

Que les auteurs dont les noms nous ont échappé veuillent bien nous pardonner cette omission tout à fait involontaire.

L. CAMPREDON.

Saint-Nazaire-sur-Loire, 30 septembre 1897.

INTRODUCTION

DE LA SECONDE ÉDITION

Les documents qui précèdent fournissent sur la teneur de notre ouvrage tous les renseignements voulus et la présente introduction serait inutile si je n'avais à remplir un double devoir.

Le premier, c'est de remercier les lecteurs de la première édition pour leur bienveillante indulgence et pour les indications que nombre d'entre eux ont bien voulu nous donner; nous en avons tenu le plus grand compte pour l'amélioration de notre deuxième édition.

Le second, c'est de signaler tout particulièrement la précieuse collaboration de mon frère, G. Campredon, attaché depuis dix ans à mon laboratoire dont il a suivi ou dirigé la plupart des travaux.

Je dois aussi un remerciement spécial à nos collaborateurs de chaque jour : MM. Laurent, Le Minez, Pic et plusieurs autres dont nous avons souvent utilisé les observations.

L. CAMPREDON.

Saint-Nazaire-sur-Loire, 4^{er} septembre 1908.

SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT POUR L'INDUSTRIE NATIONALE

RAPPORT

PRÉSENTÉ PAR M. AD. CARNOT

AU NOM DU COMITÉ DES ARTS CHIMIQUES⁽¹⁾

SUR L'OUVRAGE INTITULÉ

GUIDE PRATIQUE DU CHIMISTE MÉTALLURGISTE ET DE L'ESSAYEUR

Par L. CAMPREDON

M. L. Campredon, directeur du Laboratoire Métallurgique et Industriel de Saint-Nazaire, a présenté à la Société d'Encouragement un volume de 880 pages, qu'il a justement intitulé *Guide pratique du Chimiste métallurgiste et de l'Essayeur*, dans lequel il a réuni et bien présenté une série de renseignements utiles pour l'essai ou pour l'analyse des minerais et des métaux les plus usuels, des combustibles, des matériaux réfractaires, des scories, des gaz de foyers, etc.

Il a donné la description d'un grand nombre d'appareils de laboratoire et signalé les précautions à prendre pour les essais à faire soit isolément, soit par séries. Il a souvent ajouté aux détails déjà connus de fort bonnes observations personnelles, principalement en ce qui concerne le fer et les combustibles.

L'ouvrage se divise en trois parties :

La première contenant les données générales (chapitres I à VI); la deuxième présentant les indications relatives aux minerais, métaux, etc. (chapitres I à XX); la troisième formée d'une série de tableaux numériques.

1^{re} Partie. — *Données Générales.*

Le chapitre I, ayant pour titre « Prélèvement et préparation des échan-

¹ Extrait du Bulletin de Juillet 1898.

tillons », présente un intérêt réel, spécialement en ce qui concerne les métaux fondus. Cette partie très développée est illustrée de nombreuses figures et accompagnée de tableaux montrant la répartition irrégulière des impuretés dans une masse métallique solidifiée et les variations de composition que subit la fonte pendant la durée d'une même coulée. Plusieurs exemples de liquation montrent que le manganèse, le soufre et le carbone tendent à prendre une marche ascendante, tandis que, pour le phosphore et le silicium, les résultats sont moins probants.

Le chapitre II décrit les principales opérations, les appareils et réactifs les plus employés. Il est à regretter peut-être de ne pas rencontrer, à côté de la nomenclature des réactifs, la recherche de leurs impuretés et leur purification.

Le chapitre III traite des essais des combustibles; toutes les questions importantes concernant l'analyse ou la détermination du pouvoir calorifique y sont présentées d'une façon claire, complète et précise.

Le chapitre IV expose un peu succinctement les méthodes d'analyse des principaux mélanges gazeux industriels; on y trouve la description des appareils d'Orsat et de Stead et celle de l'eudiomètre de Riban. L'auteur aurait pu y ajouter quelques indications sur l'emploi des grizoumètres.

Le chapitre V décrit les principaux essais physiques et chimiques auxquels doivent être soumis les matériaux réfractaires.

Dans le chapitre VI, qui ne comprend qu'une douzaine de pages, l'analyse des eaux industrielles se trouve exposée d'une façon sommaire (toutes les méthodes proposées ne sont pas à l'abri de la critique).

2^e Partie. *Minerais, métaux, alliages, scories, etc.*

Les divers métaux sont successivement étudiés dans un ordre alphabétique. La disposition uniforme des matières formant les différents chapitres, facilite beaucoup les recherches.

On rencontre d'abord les réactions caractéristiques de chaque métal (qui auraient besoin d'être plus développées), les principes de sa métallurgie, la nomenclature de ses minerais, leurs essais par les principales méthodes de voie sèche et de voie humide, enfin l'étude des produits métallurgiques, alliages et sous-produits.

Le chapitre de l'*aluminium*, qui occupe une vingtaine de pages, contient les documents les plus récents.

Dans le chapitre consacré à l'*argent*, une intéressante étude faite sur la coupellation prouve que les pertes par la volatilisation sont insignifiantes lorsque l'opération est bien conduite, tandis que les pertes dues

à l'absorption de l'argent par la coupelle sont notables dans tous les cas.

Le chapitre du *chrome* est trop écourté (deux pages à peine ; même observation pour le cobalt).

Nous avons remarqué, dans le chapitre assez étendu traitant du *cuivre*, la description d'un appareil très simple, permettant la détermination électrolytique de ce métal par série, c'est-à-dire menée simultanément dans un certain nombre de solutions. La description de cet appareil serait tirée de l'ouvrage anglais de M. Beringer (1895).

L'auteur a consacré au *fer* un chapitre très étendu (200 pages environ), où se trouve traité avec détail le dosage des éléments ordinairement contenus dans les minerais et ceux des produits fabriqués. Signalons particulièrement l'appareil conseillé par M. Campredon pour la détermination du soufre et les remarques concernant la détermination volumétrique du manganèse par le permanganate (pages 471 et 539); M. Campredon insiste pour démontrer que le titre du permanganate employé doit être établi, non pas à l'aide d'une solution ferreuse, mais bien avec une solution de manganèse, confirmant ainsi l'observation que nous avons eu occasion de publier en 1892 dans le *Bulletin de Société Chimique*.

Nous présenterons enfin, comme particulièrement intéressant, le chapitre du *plomb*, contenant un certain nombre d'indications pratiques (tours de main, comparaisons de méthodes) dues en partie au concours amical de M. Guillaume, chimiste à l'usine Couëron (Société Pontgibaud).

Nous regrettons que l'auteur n'ait pas cru devoir réserver un chapitre spécial aux essais qualitatifs, insuffisamment développés à notre avis.

L'ouvrage de M. Campredon n'est d'ailleurs pas présenté comme un traité complet d'analyse chimique; mais on y trouve un choix de méthodes, puisées aux meilleures sources, et, pour la plupart, consciencieusement étudiées. L'auteur s'est attaché à ne décrire que les procédés les plus satisfaisants, en les accompagnant d'observations directement utiles au chimiste praticien. Il rendra certainement de très bons services à ce point de vue.

Le Comité des Arts chimiques a jugé qu'il y avait lieu d'attribuer à M. Campredon un prix de 500 francs, à prélever sur les 2.000 francs destinés à récompenser les auteurs de publications utiles à l'industrie chimique ou métallurgique.

DIVISION GÉNÉRALE DE L'OUVRAGE

PREMIÈRE PARTIE. — DONNÉES GÉNÉRALES

- CHAPITRE I. — Prélèvement et préparation des échantillons.
— II. — Appareils et réactifs.
— III. — Analyse et essais des combustibles.
— IV. — — — des gaz.
— V. — — — des matériaux réfractaires.
— VI. — — des eaux industrielles.

DEUXIÈME PARTIE. — ANALYSE DES MINÉRAIS, MÉTAUX SCORIES, ETC.

- | | | | |
|----------|--------------------------|----------|--|
| CHAPITRE | I. — Aluminium. | CHAPITRE | XII. — Manganèse. |
| — | II. — Antimoine. | — | XIII. — Mercure. |
| — | III. — Argent. | — | XIV. — Nickel. |
| — | IV. — Arsenic. | — | XV. — Or. |
| — | V. — Bismuth. | — | XVI. — Platine et métaux
de la mine du platine. |
| — | VI. — Cadmium. | — | XVII. — Plomb. |
| — | VII. — Chrome. | — | XVIII. — Zinc. |
| — | VIII. — Cobalt. | — | XIX. — Métaux spéciaux.
(Mo, Ti, W, Va). |
| — | IX. — Cuivre. | — | XX. — Alliages. |
| — | X. — Etain. | | |
| — | XI. — Fer, Acier, Fonte. | | |

TROISIÈME PARTIE. — DONNÉES NUMÉRIQUES

Index bibliographique.

Table des matières.

GUIDE PRATIQUE
DU
CHIMISTE MÉTALLURGISTE
ET DE L'ESSAYEUR

PREMIÈRE PARTIE

DONNÉES GÉNÉRALES

CHAPITRE PREMIER

PRÉLÈVEMENT ET PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

SOMMAIRE

A. PRÉLÈVEMENT DES ÉCHANTILLONS. — Importance de la prise de l'échantillon : 1° corps gazeux ; 2° corps liquides ; 3° corps solides. — *A.* Matières en poudre : Présence de grenailles métalliques. Emploi de la sonde. — *B.* Matières tout-venant. — *C.* Matières métalliques : métaux et alliages.

I. Fer, acier et fonte : 1° *Fer.* — 2° *Acier.* — *A.* Echantillon prélevé sur le métal fondu. — *B.* Echantillon prélevé sur le métal solidifié : 1° Liquations dans les tôles d'acier ; 2° Résultats observés sur les lingots d'acier et sur les pièces moulées, par M. Snelus, par le colonel Maitland, par M. Pourcel ; 3° Répartition du carbone dans les barres d'acier ; 4° Influence de l'état physique. Conclusion. Mode opératoire. — 3° *Fonte.* — *A.* Echantillons prélevés sur le métal fondu ; 1° Variation du silicium ; 2° Variation du carbone ; 3° Variation du manganèse et du phosphore ; 4° Variation du phosphore, du manganèse et du soufre. — *B.* Echantillons prélevés sur la fonte solidifiée : 1° Fonte Thomas ; 2° Fonte grise manganésée ; 3° Fonte grise de moulage ; 4° Fontes fines Bessemer ; 5° Fontes blanches et alliages manganésés. Conclusion. Mode opératoire.

II. Métaux et alliages ordinaires, autres que les produits sidérurgiques. — *A.* Echantillon prélevé sur le métal fondu. — *B.* Echantillon prélevé sur le métal solidifié.

III. Métaux et alliages précieux. — *A.* Echantillon prélevé sur le métal fondu. — *B.* Echantillon prélevé sur le métal solidifié : alliages d'argent et de cuivre ; alliages d'or et de cuivre.

B. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS. — But de cette opération : 1° *Appareils*

nécessaires pour la préparation des matières que l'on peut pulvériser. — Préparation finale de la matière. Porphyrisation. Mortiers. Criblage. Tamisage. Blutage. — 1° *Appareils nécessaires pour la préparation des matières métalliques non pulvérisables.* — Machines à percer. — Emploi de divers autres outils.

A. — PRÉLÈVEMENT DES ÉCHANTILLONS

1. Importance de la prise de l'échantillon. — Il est à peine nécessaire d'insister sur l'intérêt considérable que présente le prélèvement rationnel des échantillons. La meilleure analyse ne peut donner d'indications utiles que si elle porte sur un échantillon qui représente réellement la totalité du lot qu'on se propose d'examiner.

Le problème est difficile, aussi bien pour les matières minérales en morceaux de nature différente que lorsqu'il s'agit de lingots de métaux ou alliages au sein desquels il se produit presque toujours une liquation plus ou moins accentuée.

Dans les usines métallurgiques, le chimiste devrait être chargé du soin de prélever les échantillons. Tout au moins pourrait-on lui demander, une fois pour toutes, la marche à suivre pour effectuer cette opération qui est exécutée, le plus souvent, dans de très mauvaises conditions. De telle sorte que l'on est porté à attribuer au chimiste les écarts qui se manifestent parfois entre les résultats d'analyse de deux échantillons de la même matière, tandis qu'ils sont uniquement imputables au défaut d'homogénéité de la matière elle-même ou à un échantillonnage défectueux.

Dans les pages suivantes nous indiquerons le mode opératoire qui nous paraît le plus convenable pour le prélèvement des échantillons en considérant successivement les corps gazeux, les corps liquides et les corps solides.

1° Corps gazeux.

2. La prise de l'échantillon du gaz constitue une des parties les plus importantes de l'étude de ces fluides. Elle nécessite l'emploi d'appareils spéciaux que nous décrirons au chapitre relatif à l'*Analyse des gaz*.

2° Corps liquides.

3. Échantillonnage aisé. Quand il s'agit des eaux industrielles, il suffit de remplir au robinet d'alimentation plusieurs flacons de un litre se fermant à l'émeri, bien nettoyés, rincés avec l'eau à prélever.

Dans les opérations métallurgiques, on prend fréquemment des échantillons de métaux, alliages, scories ou laitiers en fusion; c'est la meilleure manière d'obtenir une prise moyenne. La matière fondue, puisée avec une longue cuillère, est coulée en petits lingots ou grenillée, comme on le verra dans diverses applications spéciales de ce *modus operandi*.

3° Corps solides.

4. Il importe de considérer plusieurs cas, suivant que l'échantillonnage doit porter : sur des matières en poudre (A) sur des matières tout-venant pulvérulentes (B) ou sur des matières métalliques (métaux et alliages C).

A. — Matières en poudre.

5. Dans cette catégorie rentrent : les cendres, les *schlichs*, les *tailings*, les laitiers granulés et certains combustibles, certains minerais, les sables, les terres, etc. L'échantillonnage de ces matières est relativement facile. Il faut prélever *régulièrement* et dans des endroits bien déterminés des quantités plus ou moins fortes de la substance, suivant l'importance du lot.

Par exemple, quand il s'agit d'un wagon de houille déchargée à terre et roulée au tombereau ou à la brouette jusqu'à l'emplacement où elle doit être mise en stock ou consommée, on prend une forte pelletée par tombereau ou une petite pelletée par brouette de façon à obtenir 40 à 50 kilogrammes de houille.

Si la houille doit rester en tas et être consommée à la place même où elle a été déchargée, on prélève quelques pelletées au bas, au milieu et au sommet du talus, sur chaque face du tas, de manière à prendre 40 à 50 kilogrammes de houille comme ci-dessus, ou bien on fait une tranchée à travers le tas et on prélève comme échantillon chaque dixième, vingtième ou cinquantième pelletée.

La matière ainsi prélevée est mise en un tas conique; puis au moyen d'un manche d'outil, que l'on enfonce verticalement au centre et au sommet du cône, on étend le tas de manière à obtenir une couche qui présente la forme d'un cylindre de faible hauteur. Ce dernier est divisé en quatre secteurs par deux lignes diamétrales se coupant à angle droit (fig. 1). On rejette deux secteurs opposés par le sommet *a* et *d*, par exemple, et avec les deux secteurs *b* et *c* qui restent, on reforme un nouveau tas conique qui est étendu et divisé comme ci-dessus.

Lorsque le tas devient très petit, on peut pulvériser et tamiser la matière avant de la diviser, car il ne faut pas oublier que la finesse de la substance est la meilleure garantie de la sincérité de l'échantillon.

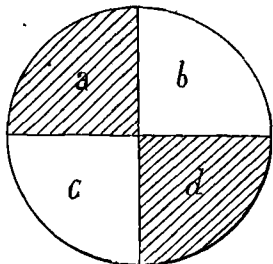


Fig. 1. — Échantillonnage rationnel des matières en poudre.

Enfin, lorsque par des pulvérisations et des divisions successives on est parvenu à obtenir environ 1 kilogramme de houille en poudre fine parfaitement mélangée, on introduit la matière dans des flacons de verre que l'on bouche bien ou dans des boîtes de fer-blanc.

Pour les minerais, les cendres, les pyrites grillées, etc., on opère comme il vient d'être dit pour la houille, en tenant compte de

l'importance du lot et des conditions particulières dans lesquelles il se présente.

Dans le cas d'un navire chargé de houille ou de minerai on se trouvera bien de procéder à l'échantillonnage au fur et à mesure du déchargement. A cet effet on prendra une petite pelletée dans chaque benne ou dans une benne sur deux ou trois. Si on préfère prendre l'échantillon sur wagon, on prendra une forte pelletée par wagon ou par deux ou trois wagons. Il suffit d'adopter un mode opératoire régulier et de s'y conformer strictement. On arrive de cette façon à obtenir un échantillon de poids réduit qui représente fidèlement la composition moyenne du chargement considéré.

Échantillonnage automatique des minerais d'or¹.

6. Au Colorado où l'on traite des minerais complexes, la prise d'essai est faite de la façon suivante : le minerai passé préalablement au concasseur et au broyeur tombe par un tube vertical sur le sommet d'un cône incliné à 45°, dont la surface présente deux ou plusieurs fenêtres longues limitées par deux génératrices et par deux sections droites. On comprend que, si les fenêtres occupent la neuvième partie de la longueur d'une section droite, il tombera à travers elles environ la neuvième partie du minerai passé dans l'appareil. Le cône est placé sur un entonnoir, qui dirige dans un seau la partie du minerai qui a passé par les fenêtres du cône. L'autre partie du minerai tombe, autour du cône, dans une caisse à fond incliné d'où on la retire à volonté.

¹ D'après M. WEILL. *L'or.*

La partie du minerai tombée dans le seau doit être divisée pour arriver à un poids moins élevé. Pour cela, on se sert d'un casier en métal, muni de deux poignées et présentant dans sa longueur douze cloisons équidistantes. Des treize compartiments ainsi formés sept n'ont pas de fond, les six autres sont fermés par le bas.

On place le casier sur une table, on verse à sa surface assez de minerai pour combler à peu près toutes les cases, on enlève le casier par les poignées et on verse le contenu des cases munies de fond dans une augette dont on divise le contenu par le même moyen, jusqu'à ce qu'on obtienne un poids de minerai de 4 à 5 kilogrammes.

Cette prise est ensuite broyée et mélangée intimement sur une table en fonte au moyen d'une molette ou « grinder ». La prise d'essai finale doit peser de 500 à 700 grammes suivant le nombre d'essais que l'on doit effectuer.

7. Présence de grenailles métalliques. — Dans les cendres de zinc, de plomb ou autres on trouve fréquemment des grenailles métalliques ayant résisté à la pulvérisation et que l'on recueille sur le tamis. Dans ce cas il convient d'opérer sur un poids connu de cendres que l'on tamise pour séparer les grenailles ; on pèse ces dernières et on calcule par différence le poids de matière qui a traversé le tamis. Puis on analyse séparément les grenailles et la matière pulvérulente et on établit la composition du lot au *pro rata* de la quantité de chacune de ses diverses parties.

On peut aussi, pour simplifier le travail, ne faire qu'une analyse. Pour cela, on prend pour l'analyse une quantité proportionnelle, en poids, de chaque matière (grenailles et poussière) et on poursuit l'opération dont le résultat représente la composition du lot tout entier.

Exemple : Dans un échantillon de 1 kilogramme de cendre de zinc on a trouvé 100 grammes de grenailles et 900 grammes de poudre. Pour l'analyse on pourra prendre : 1 gramme de grenailles et 9 grammes de poudre.

Quand les grenailles sont facilement malléables, on peut les aplatir au marteau sur une enclume pour les transformer en feuilles minces que l'on découpe au burin ou avec des ciseaux.

Remarque. — Pour les cendres de zinc on peut pulvériser les grenailles à chaud, un peu au-dessous du point de fusion de zinc, en opérant sur une plaque de fonte chauffée aux environs de 400° C.

8. Emploi de la sonde. — Quand les matières pulvérisées sont ren-

fermées dans des sacs, dans des tonneaux ou dans des caisses qu'il importe de ne pas vider, on prélève les échantillons au moyen de la sonde.

La sonde est un tube de fer ou d'acier de 60 centimètres de longueur et 3 à 5 centimètres de diamètre environ. Le corps de la sonde présente une fente longitudinale et il peut se terminer en pointe à l'une de ses extrémités, tandis que l'autre porte une forte poignée (fig. 2).

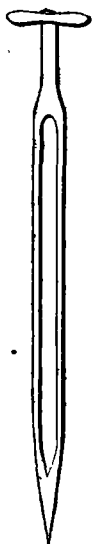


Fig. 2.
Sonde.
Environ 1/10
grandeur.

On plonge l'instrument dans le sac, dans la caisse, dans le tonneau ou même dans le tas de matières que l'on veut échantillonner de cette façon, et on tourne une fois. La sonde se remplit, on la retire et on la vide.

Quand la quantité de substance ainsi prélevée est un peu importante, on la réduit par des partages rationnels et successifs.

B. — Matières tout venant.

9. On désigne ainsi les lots de minerais, combustibles, stories ou tout autres matières friables qui sont en morceaux de grosseurs différentes plus ou moins mélangés de menus fragments et de poussières.

Généralement c'est ainsi que se présentent presque tous les minerais et la majeure partie des combustibles.

L'échantillonnage de ces matières présente de sérieuses difficultés dont la plus grande réside dans l'appréciation des proportions relatives du menu et du gros.

On peut adopter le procédé suivant applicable à une cargaison de minerai ou de combustible échantillonné au moment du déchargement du navire. Sur chaque wagon déchargé, ou sur un certain nombre de wagons, pris à des intervalles réguliers et déterminés au préalable, (par exemple 1 wagon sur 3 ou 1 wagon sur 5) on prélève trois pelletées de minerai.

Si le wagon sur lequel on opère ne contient que du menu ou du gros, on prend trois pelletées au hasard. Pour le menu il suffit de remplir la pelle sans aucune précaution. Pour le gros on détache, au marteau, des fragments dont la grosseur est à peu près proportionnelle à celle des blocs dont ils proviennent.

Si le wagon renferme un mélange, par moitié, de gros et de menu, on prélève une pelletée et demie de menu et autant de gros.

Si le wagon contient un mélange par tiers de gros, de moyen et de menu, on prend une pelletée de chaque sorte. En un mot, la prise

doit être faite pour chaque sorte, au prorata de cette sorte dans le wagon.

Il est indispensable de prélever une quantité assez considérable de minerai ; c'est le meilleur moyen de se rapprocher de la composition réelle du lot.

La matière ainsi obtenue est concassée, mécaniquement ou à la main, criblée, mise en tas et divisée ; pulvérisée, tamisée, remise en tas et divisée de nouveau. On répète ces opérations jusqu'à ce que l'on arrive à un échantillon de poids convenable, c'est-à-dire environ 2 à 3 kilogrammes de matière aussi divisée que le permet son degré d'humidité.

On met en flacons que l'on cachète et que l'on conserve pour l'analyse ; quand on veut effectuer celle-ci, il faut vider le contenu d'un flacon, dessécher et procéder à des pulvérisations et tamisages successifs qui permettent de préparer une poudre suffisamment fine pour les attaques.

Quand la matière est très humide, il est impossible d'obtenir un bon mélange.

Dans ce cas, on prélève un échantillon spécial pour le dosage de l'humidité et l'échantillon pour teneur est desséché avant de procéder à la pulvérisation et au mélange.

10. Remarques. — I. A Ruhrort, d'après M. JAGNAUX⁴, on prend deux bennes de minerai au milieu du déchargement du navire : une dans chaque cale ; on écrase le tout et on fait l'échantillonnage rationnel.

11. II. Pour les matières riches en éléments précieux : minerai de cuivre ou de plomb tenant argent, etc., il est indispensable de concasser et pulvériser la totalité de la matière (que l'on divise en plusieurs lots, s'il y a lieu), puis on mélange la poudre grossière obtenue et on opère exactement comme dans le cas des substances en poudre.

12. III. Au lieu de faire l'échantillonnage en tas circulaire, on peut employer la table de réduction qui sera décrite plus loin (94) à propos des appareils usités pour la préparation des échantillons.

13. IV. Au cours des criblages et tamisages successifs que nécessite la préparation des échantillons, il faut obliger toute la matière à traverser le crible ou le tamis sans en rejeter aucune partie. On verra (96) l'importance de cette précaution.

14. V. Pour les briques de toute nature on fera porter de préférence l'échantillonnage sur les briques cassées pendant le transport ou les diverses manutentions qu'elles ont subi ; au besoin, on cassera quelques briques et on détachera des fragments assez importants dans la section fraîche ainsi produite. Tous les morceaux détachés seront concassés, pulvérisés, etc.

⁴ *Analyse chimique des substances commerciales minérales et organiques*, Paris, 1888.

15. VI. La détermination de l'humidité des échantillons sera faite, autant que possible, avant les dernières pulvérisations pendant lesquelles la matière se dessèche si elle est très humide et que l'atmosphère soit très sèche, tandis qu'inversement, l'échantillon peut gagner de l'humidité s'il est lui-même très sec et que l'atmosphère soit très humide. Pour éviter ces inconvénients, il est préférable de doser l'eau hygroscopique sur la substance en poudre grossière.

16. VII. *Échantillonnage mécanique* (d'après M. CHALON : *Aide-Mémoire du mineur*).

En Amérique, on emploie depuis quelques années des *appareils à échantillonner* et la *pelle échantillonneuse* de BRUNTON. Celle-ci est une grande pelle de 23 à 30 centimètres de largeur, divisée en trois compartiments : deux latéraux, ouverts à leurs extrémités, et le troisième central qui forme comme une boîte ouverte par un bout. On l'emploie de la manière suivante :

On l'introduit dans le tas de minerai pulvérisé, et, en la relevant, on l'oblique rapidement de façon à faire tomber le contenu des deux compartiments latéraux ; le minerai resté dans le compartiment central est mis à part. On recommence l'opération, et on la continue jusqu'à ce qu'on ait prélevé la totalité de l'échantillon nécessaire à l'analyse.

Les *échantillonneurs mécaniques* reçoivent le minerai broyé à leur partie supérieure, et celui-ci en traversant l'appareil est divisé en plusieurs jets. En répétant l'opération, on arrive à séparer la quantité voulue d'échantillon.

Les appareils les plus connus sont ceux de BRUNTON, de BRIDGEMAN, de MACDERMOT et de CONSTANT fréquemment employés aux États-Unis.

C. — Matières métalliques : métaux et alliages.

17. Ce sont les matières dont l'échantillonnage est le plus délicat. Il est bien rare, en effet, qu'une pièce ou un lingot de métal soient absolument homogènes. Il se produit, le plus souvent, au cours de la solidification de la plupart des métaux et alliages, des liquations, c'est-à-dire des groupements, par ordre de densité ou autrement, des divers corps qui y sont contenus, soit comme impuretés, soit comme éléments constitutifs.

Les observations qui ont été faites sur ce sujet permettent de fixer, dès maintenant, quelques règles précises auxquelles il sera bon de se conformer pour éviter les gros ennuis qui résultent fréquemment d'une mauvaise prise des échantillons.

Nous passerons en revue les cas principaux qui peuvent se présenter en indiquant les précautions qu'il convient d'observer, en considérant d'abord le *fer, l'acier et la fonte* (I), puis les *métaux et alliages autres que les produits sidérurgiques* (II), et enfin les *métaux et alliages précieux* (III).

I. — FER, ACIER ET FONTE

1° Fer.

18. Pour le fer, l'échantillon prélevé représente, difficilement, d'une façon très exacte la totalité du lot soumis à l'analyse. En effet, l'irrégularité de composition des diverses parties d'une barre de fer est aisément compréhensible quand on se rappelle que le fer n'est pas un métal obtenu par fusion : il résulte de la juxtaposition, par soudure, d'une infinité de petits grains métalliques ayant chacun son individualité et sa composition, qui peut fort bien varier de celle du grain voisin.

Les différences de teneurs des divers éléments à doser, possibles avec les fers provenant du paquetage de puddlés bruts, se produiront encore plus facilement sur les fers fabriqués par le paquetage des ferrailles.

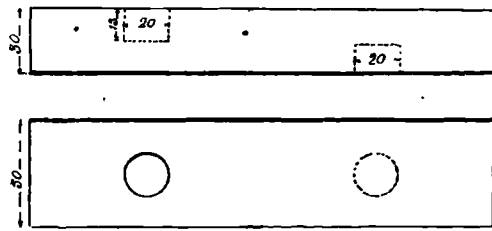


Fig. 3. — Échantillonnage d'une barre de fer épaisse.

Le meilleur mode opératoire consiste à forer l'échantillon, en plusieurs endroits, au moyen d'une bonne mèche montée sur une machine à percer tournant à bras ou mécaniquement.

Quand l'échantillon se présente sous forme de barre méplate et peu épaisse, on peut la percer aux deux extrémités et au milieu ; les trous devront, autant que possible, traverser l'échantillon de part en part. De même avec les tôles pour lesquelles on opère habituellement sur les éboutures. Dans tous les cas, on mélange les perçures ainsi produites.

Si la barre est trop épaisse pour être percée de part en part, on se contente de forer un trou de chaque côté du plat, de telle sorte qu'en réunissant les limailles elles représentent la prise d'un trou complet, ainsi que le montre la figure 3.

En résumé pour le fer, la difficulté de l'échantillonnage résulte de la nature même du métal.

19. **Remarques.** — I. Il faut avoir soin, avant de commencer le perçage à la mèche, de nettoyer la surface de la barre, au moyen de la toile d'émeri, de la lime ou du burin, pour enlever les écailles d'oxyde qui la recouvrent presque toujours.

20. II. Pour le fer, comme pour tous les autres métaux ou alliages dont il sera question, les échantillons doivent toujours être prélevés avec un outil bien sec. L'emploi de l'eau ou de l'huile sera rigoureusement évité.

21. III. C'est par le forage que l'on obtient les meilleurs échantillons. M. ARNOLD assure que les analyses faites sur la matière prélevée à la lime n'offrent que peu de valeur parce que les limailles contiennent sûrement des parcelles de l'outil employé pour les obtenir.

22. IV. Lorsque l'on est absolument obligé de recourir à l'usage de la lime, en raison, par exemple, de l'insuffisance de volume ou de poids de la matière confiée au chimiste, il faut, d'après M. le baron Jüptner, de Jonstorff, prendre une lime neuve, lavée à la benzine et séchée à l'air.

23. V. Quand les matières soumises à l'analyse paraissent être souillées de matières grasses, on les épuise à la benzine et on les laisse ensuite sécher à l'air.

24. VI. Il est certain que l'on peut obtenir de bons échantillons, en copeaux très propres, au moyen du tour, de l'étau limeur, de la raboteuse, etc. ; mais les perçures obtenues par forage à la mèche sont encore préférables ; car on peut, à volonté, et sans aucune peine, faire varier la grosseur des parcelles enlevées en agissant sur le serrage de la mèche et sur la vitesse de la machine.

2° Acier.

25. A l'exception des aciers puddlés dont la fabrication est, à présent, fort restreinte, tous les aciers sont obtenus par fusion.

A. — Échantillon prélevé sur le métal fondu.

26. La meilleure manière de prélever des échantillons d'acier, *au cours de la fabrication*, consiste à puiser une portion de métal fondu et bien brassé et à la couler dans une petite lingotière à parois très épaisses pour que la solidification du métal soit instantanée, de façon à éviter tous les phénomènes de liquation.

C'est ainsi que l'on devrait toujours opérer dans les usines métallurgiques et notamment dans les aciéries MARTIN-SIEMENS ou BESSEMER-THOMAS⁴.

⁴ Il est évident que l'on peut prendre de la même façon de très bons échantillons de scories ou laitiers quand ces matières sont suffisamment fluides pour être facilement puisées et coulées. Parfois on se contente de plonger une tige de fer dans le bain de scorie ; cette dernière adhère au métal. On retire la tige et on la refroidit dans l'eau. On obtient de la sorte une bague de scorie que l'on peut pulvériser et

Quand on procède ainsi, on prend généralement un échantillon au milieu de la coulée, en lingotières, à moins que l'on ne préfère en prendre trois :

- 1° Au commencement de la coulée ;
- 2° Au milieu de la coulée ;
- 3° A la fin de la coulée.

Le petit lingot, coulé comme il vient d'être dit, peut être percé vers le milieu de sa hauteur ou bien soumis au forgeage et étiré en une billette de 20 à 25 millimètres de côté sur laquelle on fait des essais mécaniques ; dans ce cas, on remet au laboratoire de chimie un bout de cette billette.

Afin de rechercher dans quelles limites peuvent varier les teneurs de carbone et de manganèse suivant que la prise d'essai a été faite en différents endroits du petit lingot ou de la billette forgée, recuite ou trempée, nous avons procédé aux expériences ci-dessous décrites :

Le petit lingot d'acier extra-doux sur lequel on a opéré présentait la forme et les dimensions ci-contre (fig. 4). Aux essais de traction, le métal a donné :

Résistance à la rupture par millim. car. 39^k,7
 Allongement p. 100 (sur 200 millim.) . . 24,5

Ce qui caractérise un acier très doux.

Le petit bout du lingot a été étiré au pilon en une billette de 20 millimètres de côté (fig. 5). On a coupé à chaud le bout extrême *z* qui a été rejeté, puis on a détaché le bout *d* long de 60 millimètres environ ; le bout *d* a été ensuite recuit au rouge orangé et refroidi lentement dans le poussier de coke.

On a martelé *e* jusqu'au rouge sombre et on l'a laissé refroidir à l'air : quand à *f*, il a été chauffé au jaune et trempé à l'eau à 10° C.

On a percé des trous en *a*, *b*, *c* sur le lingot et *d*, *e*, *f* sur la billette,

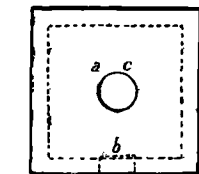
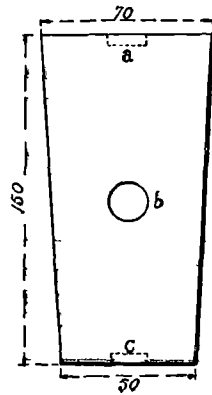


Fig. 4.
 Petit lingot d'essai.

soumettre à l'analyse. Cette manière d'opérer a encore un autre avantage ; c'est que les scories et les laitiers, ainsi refroidis brusquement, s'attachent beaucoup plus facilement par les acides que ceux dont le refroidissement s'est opéré lentement.

puis on a dosé le carbone par le procédé colorimétrique d'EGGERTZ et le manganèse par le procédé volumétrique de GUYARD modifié.

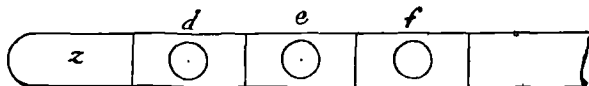


Fig. 5. — Billette d'acier extra-doux.
Environ 1/3 grandeur.

Le tableau suivant montre les résultats obtenus :

27. Dosage du carbone et du manganèse en diverses parties d'un petit lingot et d'une billette d'acier extra-doux.

DÉSIGNATION	CARBONE EGGERTZ				MAN- GANÈSE	OBSERVATIONS
	1 ^{er} dosage.	2 ^e dosage.	3 ^e dosage.	Moyenne.		
	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	
a	0,210	0,210	0,210	0,210	0,760	Petit lingot (haut)
b	0,210	0,220	0,210	0,213	0,760	— (milieu)
c	0,210	0,220	0,220	0,216	0,780	— (bas)
d	0,200	0,200	0,210	0,203	0,760	Billette.
e	0,220	0,220	0,220	0,220	0,760	—
f	0,200	0,200	0,200	0,200	0,760	—

Donc, pour cet acier très doux, on obtient des résultats sensiblement identiques en opérant sur le petit lingot ou sur la billette. Cependant la portion trempée de la billette a une tendance à donner une teneur de carbone un peu faible⁴.

Ainsi qu'on le verra dans les pages suivantes, il importe d'opérer avec plus de ménagements pour les aciers plus carburés ; sans cela on obtiendrait des teneurs apparentes de carbone très différentes suivant le traitement que le métal aurait subi. Pour ces aciers carburés on se trouvera bien de prélever l'échantillon sur un bout de billette soigneusement recuit.

B. — Echantillon prélevé sur le métal solidifié.

28. Très fréquemment le chimiste doit effectuer ses analyses sur des

⁴ Peut-être à cause du carbone de trempé qui se comporte différemment, dans l'acide azotique, que le carbone existant dans le métal non trempé.

pièces métalliques obtenues par forgeage, par laminage ou par coulée dans des moules de sable ou de métal.

Dans ces conditions il est obligé de tenir grand compte des phénomènes de liquation contre lesquels il devra toujours se mettre en garde. Il suffira, pour s'en rendre compte, d'examiner les résultats des essais ci-dessous effectués par M. HERBERT ECCLES et communiqués au meeting de printemps de l'*Iron and Steel Institute*, en 1888, ainsi que ceux de plusieurs expériences non moins concluantes réalisées par divers savants.

1° *Liquation dans les tôles d'acier.*

29. M. ECCLES a opéré sur des tôles d'acier doux présentant les propriétés mécaniques suivantes :

Résistance à la rupture, par traction . 41 kg. par millimètre carré
 Allongement p. 100 25 à 30 —
 Épaisseur de la tôle 25 millimètres

30. *Distribution des divers éléments dans une même tôle d'acier.*

	TÔLE N° 1		TÔLE N° 2		TÔLE N° 3		TÔLE N° 4	
	Intérieur.	Extérieur.	Intérieur.	Extérieur.	Intérieur.	Extérieur.	Intérieur.	Extérieur.
	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100
Carbone	0,160	0,115	0,153	0,105	0,135	0,115	0,240	0,150
Soufre	0,073	0,030	0,239	0,105	0,072	0,041	0,155	0,054
Silicium	trace	trace	trace	trace	trace	trace	0,040	0,010
Phosphore	0,112	0,308	0,106	0,057	0,051	0,044	0,127	0,060
Manganèse	0,590	0,576	0,655	0,576	0,518	0,518	0,610	0,648

Pour chaque tôle on a fait des analyses séparées sur la partie intérieure et sur la partie extérieure du métal. On voit qu'il se produit à l'intérieur de la tôle une concentration très notable des impuretés.

2° *Liquations observées sur les lingots d'acier et sur les pièces moulées.*

31. A. *Résultats obtenus par M. Snelus.* — Lingot d'acier de section rectangulaire. On a prélevé six échantillons à la base et six au sommet du même lingot aux points marqués 1 à 6 (fig. 6) allant de la périphérie au centre du lingot.

N ^o	SOMMET DU LINGOT			BASE DU LINGOT		
	C p. 100	S p. 100	Ph. 100	C p. 100	S p. 100	Ph p. 100
1	0,44	0,032	0,044	0,44	0,048	0,060
2	0,54	0,048	0,066	0,42	0,056	0,062
3	0,57	0,080	0,086	0,41	0,048	0,054
4	0,61	0,096	0,097	0,40	0,048	0,054
5	0,68	0,120	0,111	0,38	0,048	0,058
6	0,77	0,187	0,142	0,37	0,044	0,052

Les différences observées sont considérables dans les prises faites au sommet et peu sensibles dans celles faites à la base du lingot.

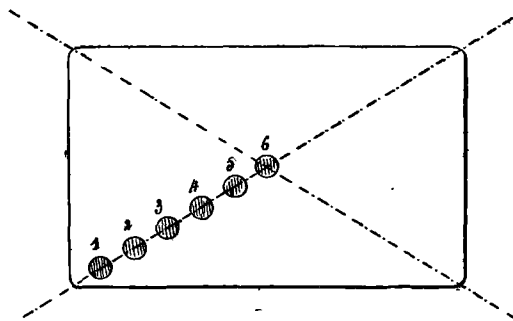


Fig. 6.

Répartition de divers éléments à la base et au sommet d'un même lingot.

Environ 1/3 grandeur.

32. B. Le colonel MATTLAND a montré que le carbone varie très peu, près de la surface d'un lingot, mais qu'il y a, à la partie supérieure, une masse ayant la forme d'un entonnoir, dans laquelle la teneur de carbone est presque doublée.

33. C. D'une façon générale, les liquations observées dans un lingot d'acier, ou dans les pièces moulées, sont d'autant plus importantes que le lingot est plus gros.

34. D. M. CARNOT dit que pour les aciers rapidement refroidis la teneur de carbone est plus faible à la surface que vers le centre des lingots.

35. E. M. REUSS (*Stahl und Eisen*, 1891, p. 643) cite le cas d'un cylindre

de laminier en acier BESSEMER coulé en source (par le bas), où le carbone a varié de bas en haut, comme suit :

1°	0,240 p. 100
2°	0,314 —
3°	0,680 —
4°	1,270 —

36. F. M. POURCEL dans son mémoire : « *Segregation and its consequences in ingots of steel and iron* » présenté au congrès des ingénieurs métallurgistes tenu à Chicago en 1893, cite également le cas d'un bloc (lingot) d'acier MARTIN-SIEMENS, qui a donné les résultats ci-après reproduits :

SECTION TRANSVERSALE	CARBONE p. 100	
	A l'extérieur.	A l'intérieur.
En bas du bloc	0,28	0,29
Au milieu du bloc	0,32	0,32
Au sommet du bloc	0,33	0,53

3° Répartition du carbone dans les barres d'acier.

37. A. M. ARNOLD, dans son excellent ouvrage : *Steel Works analysis*, dit que dans les barres d'acier et particulièrement dans les billettes, il faut éviter de prendre uniquement le métal de la surface, car il est plus pauvre en carbone que l'ensemble de la masse métallique. Dans une circonstance, qui est venue à la connaissance de M. ARNOLD, on refusa plusieurs tonnes de billettes de 75 millimètres de côté, garanties à la teneur de 0,7 p. 100 de carbone, parce que plusieurs analystes indépendants avaient trouvé des teneurs variant de 0,25 à 0,35 p. 100. En étudiant la question, on s'aperçut que les limailles envoyées à l'analyse étaient prélevées à la surface de la billette avec une mèche de grand diamètre. Des perçures, prises plus près du centre de la billette, envoyées à l'un des chimistes donnèrent 0,69 p. 100 de carbone. Quand on songe, poursuit M. ARNOLD, à la chaleur qu'il faut appliquer à un lingot de 400 millimètres de côté pour le laminier en billettes de 75 millimètres de côté, on n'est pas surpris de voir qu'une partie du carbone existant à la surface du métal ait été détruite par le chauffage.

38. *B.* Nous avons également observé des différences très appréciables dans la teneur de carbone d'un gros culot d'obus obtenu par forgeage. On a dosé le carbone au centre de la surface supérieure de l'obus et à 70 millimètres de profondeur en prolongeant le premier trou. Obtenu :

	CARBONE P. 10	
	A la surface.	A 70 mm. de profondeur.
1 ^{er} dosage.	0,700	0,750
2 ^o dosage.	0,700	0,760

4^o Influence de l'état physique du métal.

39. Règle générale, il faut prélever les échantillons sur les aciers recuits dans les mêmes conditions. D'abord parce qu'il est très difficile et parfois impossible de percer une pièce d'acier dur trempé ; ensuite parce que l'on observe, pour un même acier, des teneurs de carbone (dosé par le procédé colorimétrique d'EGGERTZ) sensiblement différentes suivant que l'on opère sur le métal recuit ou le métal trempé. Ce fait, observé par MM. OSMOND et WERTH, trouve une confirmation fréquente dans les analyses journalières des laboratoires sidérurgiques.

Nous citons ci-dessous quelques exemples que nous avons observés.

40. Influence de l'état physique sur les teneurs de carbone.

DÉSIGNATION	CARBONE P. 100		
	Acier trempé.	Le même après recuit.	
Ressort A.	0,34	0,38	
— B.	0,39	0,47	
— C.	0,37	0,46	
Rondelle Belleville.	0,40	0,44	
Acier pour lits militaires. {	1 ^{er} dosage.	0,26	0,36
	2 ^o —	0,26	0,35

41. *Conclusion.* — Nous avons relaté ci-dessus un grand nombre

¹ Ces savants ont reconnu que le carbone dit de *trempé* est oxydable par l'acide

d'exemples probants de l'inégale répartition des divers éléments dans une pièce ou un lingot d'acier dans le but de montrer combien est difficile le prélèvement d'un bon échantillon moyen¹.

Pour les aciers en barres plates, pour les tôles, etc., et en général pour toutes les pièces minces, on percera l'éprouvette de part en part. Si l'épaisseur est trop forte, on se contentera de percer jusque vers le centre de la pièce.

Pour les lingots l'échantillonnage est bien délicat : on pourra percer sur l'une des faces latérales, et vers le milieu de la hauteur du lingot, un trou aussi profond que possible ; puis on mélangera soigneusement les perçures ainsi obtenues.

42. Remarques. — I. Quand on opère dans de bonnes conditions, on observe des concordances très satisfaisantes entre les résultats obtenus sur l'éprouvette prise pendant la coulée et ceux que fournit le métal laminé de la même coulée.

Exemple :

	Mn	C	S	Ph	Si
Éprouvette prise au milieu d'une coulée d'acier Bessemer. . . .	0,650	0,660	0,034	0,073	0,032
Rail provenant du laminage d'un lingot de la même coulée. . . .	0,750	0,660	0,047	0,073	0,023

43. II. Quand l'échantillon soumis à l'analyse est trop mince pour pouvoir être percé, on nettoie bien les surfaces à la lime ou au papier émerisé et on le découpe, à la cisaille à main ou avec des ciseaux, en morceaux convenables pour la pesée ; on agit ainsi pour les tôles minces et les fers-blancs, pour les fils, les vergettes, etc.

3° Fonte.

A. — Échantillon prélevé sur le métal fondu fluide.

44. Pour les fontes, aussi bien que pour les aciers, la prise des échantillons dans la masse fondue donne les meilleurs résultats.

Nous conseillons de prendre, pendant la coulée de la fonte, trois petits gueusets (fig. 7) moulés en sable. Après refroidissement et démou-

azotique qui le détruit en donnant de l'acide carbonique qui se dégage sans colorer le dissolvant. Tandis que le carbone dit de *recuit* se dissout dans l'acide azotique en donnant une coloration brune dont l'intensité est mise à profit pour apprécier la teneur de carbone.

¹ M. le baron JUPTNER DE JONSTORFF a présenté au meeting du printemps de 1896 de l'*Iron and Steel Institute* un travail très important (reproduit par *Chemical news*, n° du 25 septembre et du 20 octobre 1896) dans lequel sont relatés de nombreux exemples qui viennent corroborer tous ceux que nous avons cités.

lage, on casse ces trois petits gueusets par leur milieu, suivant la section ab (ce que l'on fait aisément en frappant avec une masse sur le milieu du gueuset placé en porte-à-faux) et on perce un trou en leur milieu c .

On mélange bien les limailles provenant du forage des trois trous dont la profondeur doit être sensiblement la même.

Pour la fonte blanche, qui ne peut être percée, on prélève des éclats

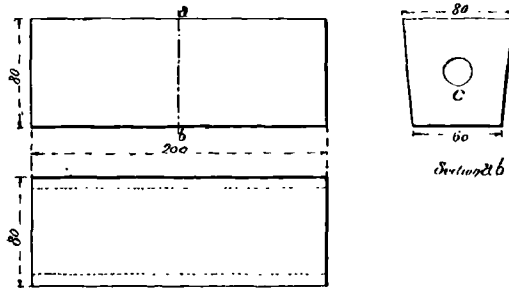


Fig. 7. — Gueuset de fonte.

de métal bien propre sur les sections fraîches; on pulvérise et on mélange bien la poudre ainsi obtenue.

45. *Nota.* — Les gueusets dont il s'agit sont de dimensions très faibles; comme, de plus, ils sont coulés en sable vert (humide), leur refroidissement est très rapide et on peut éviter de la sorte toute liquation. Il n'est pas indifférent de prendre les gueusets d'une façon régulière; en effet, la composition de la fonte peut varier d'un moment à l'autre de la coulée dans des proportions qui rendent parfois tout dosage ultérieur illusoire, ainsi que le montrent les divers exemples signalés ci-dessous.

1° Variation du silicium dans les diverses parties d'une même coulée.

46. A. *Expériences de M. RUBRICIUS.* — En observant un certain nombre d'analyses de fonte, H. RUBRICIUS (*Chemiker Zeitung*, vol. XVIII) constata de telles différences dans la teneur de silicium qu'il fut amené à les attribuer à des variations réelles de composition du métal et non à des erreurs d'analyses. Cette manière de voir a été confirmée par les essais résumés dans le tableau ci-après où figurent les résultats de l'analyse de sept coulées pendant chacune desquelles on a fait huit prises de métal. Ce tableau fait ressortir dans les teneurs de silicium des résultats qui varient du simple au double et au delà.

47. Répartition du silicium dans les diverses parties d'une coulée.

NUMÉROS DES ESSAIS	SILICIUM P. 100						
	Coulée n° 1	Coulée n° 2	Coulée n° 3	Coulée n° 4	Coulée n° 5	Coulée n° 6	Coulée n° 7
I.	1,43	1,45	1,45	1,49	1,33	1,40	1,42
II	1,38	1,44	1,45	1,60	1,63	1,72	1,79
III	1,45	1,34	1,43	1,57	2,17	2,18	2,20
IV	1,49	1,50	1,54	1,66	1,82	1,84	1,88
V	1,95	2,09	2,13	2,45	2,70	2,72	2,76
VI	1,81	1,83	1,88	1,86	1,89	2,16	2,20
VII	2,72	2,74	2,77	2,79	2,85	2,88	2,89
VIII	2,46	2,48	2,50	2,53	2,54	2,58	2,60
Écart maximum . .	1,59 p. 100	1,58 p. 100	1,62 p. 100	1,60 p. 100	1,56 p. 100	1,48 p. 100	1,47 p. 100

48. B. *Expérience de M. MORTON-STEVENS (Engineering and Mining Journal de New-York, décembre 1892).* — Les essais ont porté sur une coulée de 28 tonnes de fonte grise de forge : treize échantillons ont été pris à des intervalles de temps égaux pendant toute la durée de l'opération. L'analyse de ces échantillons a donné les résultats suivants :

N° de l'échantillon.	Si p. 100.
1.	1,85
2.	1,62
3.	2,41
4.	2,50
5.	2,50
6.	2,57
7.	2,72
8.	2,92
9.	2,55
10.	2,06
11.	1,80
12.	1,78
13.	1,80

49. C. *Expériences faites par l'auteur.* — Pour deux coulées de fonte fine on a fait séparément le dosage du silicium et du soufre sur chacun des gueusets pris respectivement au commencement, au milieu et à la fin de la coulée.

Les résultats obtenus sont reproduits ci-dessous :

		Silicium p. 100.	Soufre p. 100.
Coulée I.	Commencement	2,16	0,037
	Milieu	2,14	0,035
	Fin	2,16	0,055
Coulée II.	Commencement	1,93	0,038
	Milieu	2,00	0,034
	Fin	1,80	0,033

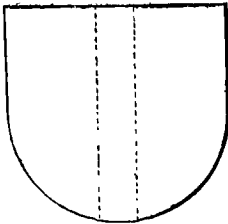


Fig. 8. — Forage d'une gueuse de fonte de part en part.
Environ 1/3 grandeur.

Ces deux séries d'essais ne font pas ressortir de différence bien sensible entre les teneurs de silicium et de soufre dans les fontes prises à divers moments de la coulée.

2° Variation du carbone à divers moments d'une coulée de fonte.

50. M. TABARY a opéré sur quatre coulées de fonte de moulage du Luxembourg ; les gueuses prises à divers moments de la coulée ont été toutes percées de part en part, de la même façon, ainsi que le montre la figure 8. Les perçures obtenues étaient ensuite écrasées au mortier et mélangées intimement. Pour chaque coulée M. TABARY a examiné de deux à quatre gueuses et il a obtenu les résultats consignés dans le tableau suivant :

	COULÉES			
	A	B	C	D
Gueuse n° 1	C p. 100 3,926	C p. 100 3,648	C p. 100 3,621	C p. 100 3,389
— n° 2	3,144	3,872	3,286	3,272
— n° 3	3,689	3,523	»	3,441
— n° 4	3,476	3,163	»	»

On voit que le carbone varie notablement en différents points d'une même coulée ; l'écart maximum est respectivement : 0,782 p. 100 ; 0,709 ; 0,335 et 0,169.

3° Variation du manganèse et du phosphore dans une même coulée de fonte.

51. M. REINHARDT cite les déterminations suivantes effectuées sur dix gueuses de fonte prises au milieu des dix chantiers fournis par une coulée de 25 tonnes de fonte Thomas.

Ces chiffres montrent nettement une augmentation du manganèse du commencement à la fin de la coulée. Quant au phosphore, il subit des fluctuations telles qu'il est difficile de conclure qu'elles obéissent à une loi simple.

	Mn p. 100.	Ph p. 100.
1 ^{er} chantier	2,329	2,365
2 ^e —	2,483	2,332
3 ^e —	2,582	2,365
4 ^e —	2,743	2,215
5 ^e —	2,845	2,418
6 ^e —	2,822	2,308
7 ^e —	2,900	2,090
8 ^e —	3,020	2,190
9 ^e —	3,020	2,381
10 ^e —	3,130	2,560

4° Variation du silicium, du phosphore, du manganèse, et du soufre dans une coulée.

52. Expérience de M. MORTON-STEVENSON sur une coulée de vingt tonnes de fonte grise de forge pendant laquelle on a pris dix échantillons de fonte à des intervalles réguliers. Le tableau ci-dessous, qui reproduit les résultats obtenus, montre que c'est sur le silicium et le phosphore que se sont produites les variations les plus importantes :

53. Variation de Si, Ph, Mn et S dans une coulée.

NUMÉRO DE L'ÉCHANTILLON	Si p. 100	Ph p. 100	Mn p. 100	S p. 100
1	1,736	0,727	0,473	0,058
2	1,908	0,737	0,473	0,071
3	1,806	0,716	0,473	0,071
4	1,876	0,723	0,473	0,070
5	2,006	0,736	0,489	0,071
6	1,927	0,729	0,489	0,071
7	1,868	0,701	0,489	0,046
8	1,764	0,702	0,489	0,058
9	1,745	0,686	0,489	0,060
10	1,554	0,654	0,473	0,066

54. *Conclusions.* — Bien que tous les essais ci-dessus relatés ne soient pas également probants, il n'en est pas moins certain que la composition de la fonte varie parfois notablement à divers moments de la coulée. Par conséquent en prenant trois gueusets à intervalles réguliers, vers le commencement, vers le milieu et vers la fin de la coulée et en réunissant les perçures qu'ils fourniront on se rapprochera très sensiblement de la composition moyenne de la coulée entière.

B. — *Echantillons prélevés sur la fonte solidifiée.*

55. Autant et peut-être même davantage que les aciers, les fontes en se solidifiant sont sujettes à la liquation. Aussi faut-il prendre beaucoup de précautions pour mener à bonne fin l'échantillonnage des gueuses et des pièces de fonte.

Nous citerons, pour fixer les idées un certain nombre d'expériences entreprises en vue d'étudier la liquation dans les fontes de diverse nature.

1° *Fonte Thomas.*

56. A. *Expériences de M. STEAD* (compte rendu du meeting du prin-

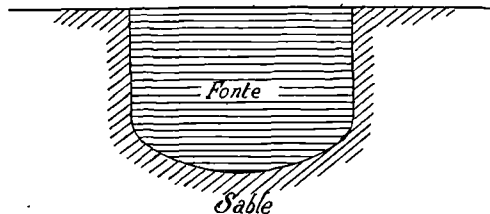


Fig. 9. — Gueuse de fonte coulée en sable. Environ 1/3 grandeur.

Mn	2,40	2,42	2,42	Mn	2,417	%
S	0,140	0,105	0,140	S	0,128	%
Mn	2,34	2,40	2,37	Mn	2,370	
S	0,058	0,070	0,079	S	0,072	
Mn	2,19	2,28	2,100	Mn	2,257	
S	0,047	0,044	0,047	S	0,047	
Mn	2,22	2,150	2,100	Mn	2,150	
S	0,052	0,040	0,052	S	0,049	

Fig. 10. — Liquation du manganèse et du soufre dans une gueuse de fonte Thomas. Environ 1/2 grandeur.

temps de l'*Iron and Steel Institute* 1893). — M. STEAD a opéré sur une

fonte basique ou fonte Thomas coulée en sable comme montre le croquis (fig. 9).

On a dosé le manganèse et le soufre dans divers endroits de la section de la gueuse. Les résultats sont indiqués sur la figure 10 à la place même où les limailles ont été prélevées.

En face de chaque tranche on voit aussi les résultats moyens des trois prises.

On constate une ascension très nette du manganèse et du soufre. Il est certain que lorsque les fontes restent liquides pendant assez longtemps le sulfure de manganèse se sépare exactement comme il le fait dans le *mixer* que l'on emploie pour effectuer la désulfuration par l'application de cette propriété.

57. B. *Expériences de M. REINHARDT.* — Sur une gueuse de fonte

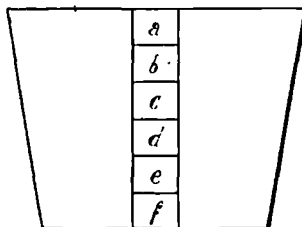


Fig. 11. — Liquefaction dans une gueuse de fonte Thomas.
Environ 1/4 grandeur.

THOMAS on a pris de 20 en 20 millimètres dans le sens de la hau-

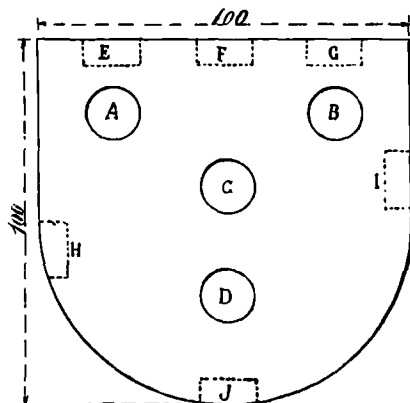


Fig. 12. — Liquefaction dans une gueuse de fonte grise mi-fine.

teur, et en commençant par le haut, dans le centre d'une gueuse,

des échantillons, *a, b, c, d, e, f* (fig. 11) qui ont été analysés séparément en vue d'y doser le manganèse et le phosphore. On a obtenu :

Prise.	Mn	Ph
<i>a</i>	3,42 p. 100	2,91 p. 100
<i>b</i>	3,11 —	2,24 —
<i>c</i>	3,22 —	2,65 —
<i>d</i>	3,11 —	2,58 —
<i>e</i>	3,06 —	2,39 —
<i>f</i>	3,17 —	2,65 —

Il résulte de cette expérience, ainsi que de celle relatée par M. STEAD, que le manganèse suit une marche ascendante. Il paraît en être de même pour le phosphore ; mais le mouvement est moins net.

2° Fonte grise manganésée mi-fine.

58. Expérience effectuée par l'auteur sur une gueuse de fonte grise présentant la composition suivante d'après l'analyse des perçures provenant du trou central *c* :

Carbone total . . .	3,230	{ Carbone combiné. . . 0,700 — graphitique . . . 2,530
Manganèse	1,950	
Soufre	0,089	
Phosphore	0,300	

La figure 12 montre les points où la gueuse a été percée, dans la section fraîche et sur les parois externes. Des dosages individuels ont été faits sur les perçures de chaque trou et l'on a obtenu :

59. *Liquation dans une gueuse de fonte grise mi-fine.*

ÉCHANTILLON PRÉLEVÉ EN	Mn	S	Ph	Si
	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100
A.	1,93	0,105	0,278	1,16
B.	2,05	0,092	0,296	1,13
C.	1,95	0,089	0,300	1,16
D.	1,95	0,067	0,284	1,16
E.	1,95	0,100	0,316	1,18
F.	2,05	0,100	0,300	1,18
G.	1,95	0,103	0,270	1,35
H.	1,95	0,069	0,276	1,58
I.	2,05	0,083	0,270	1,26
J.	2,05	0,062	0,264	1,28

L'examen des chiffres du tableau ci-dessus suggère les observations suivantes :

Manganèse : Pas de liquation sensible.

Soufre : Liquation très nette ; le soufre a une tendance très marquée à s'élever dans la gueuse : teneurs extrêmes : 0.062 et 0.105.

Phosphore : S'il y a liquation elle n'est pas très accentuée.

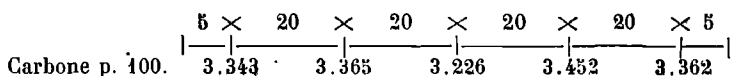
Silicium : Pas de liquation sensible ; les trous percés dans les parties sableuses de la gueuse accusent une teneur de silicium un peu plus élevée.

3° Fontes grises de moulage.

60. M. TABARY a exécuté sur les fontes de moulage du Luxembourg plusieurs séries d'essais très intéressantes que nous reproduisons ci-dessous.

61. a. *Variation des teneurs de carbone en différents points voisins sur la longueur d'une même gueuse.*

Longueur de la gueuse 0^m,90 ; les prises ont été faites en perçant la gueuse de part en part comme on l'a déjà indiqué (voir fig. 8) ; les teneurs sont marquées à la place même de ces prises comme le montre le schéma :



Il résulte donc de cette expérience que deux prises faites sur la même gueuse, et dans les mêmes conditions, à 20 centimètres de distance, peuvent présenter des teneurs de carbone variant de 0,226 p. 100.

62. b. *Variation des teneurs de carbone dans les différentes parties de la section transversale d'une gueuse.* — M. Tabary a opéré sur 3 gueuses de fonte de moulage désignées par E, F, G. Il a divisé la section de la gueuse, dans le sens de la hauteur, en cinq parties égales qui ont été analysées séparément et on a obtenu :

63. *Variation du carbone dans une gueuse de fonte.*

NUMÉROS DES PRISES	Hauteur de bas en haut en millim.	Gueuse E C. p. 100	Hauteur de bas en haut en millim.	Gueuse F C. p. 100	Hauteur de bas en haut en millim.	Gueuse G C. p. 100
	1	0 à 18	3,179	0 à 20	3,294	0 à 19
2	18 à 36	3,198	20 à 38	3,318	19 à 37	3,318
3	36 à 66	3,397	38 à 59	3,695	37 à 64	3,498
4	66 à 93	3,512	59 à 88	3,776	64 à 90	3,542
5	93 à 110	3,619	88 à 110	3,686	90 à 110	3,542

Il résulte de ces déterminations que le carbone total va en augmentant au fur et à mesure qu'on s'élève dans la section. Cette augmentation est plus sensible vers la mi-hauteur.

4° Fontes fines Bessemer.

64. Nous avons opéré sur 15 gueuses de fonte de cette nature, savoir :

65. a. 9 gueuses de fontes anglaises d'Ayresome, comprenant :

3 gueuses de fonte n° 1 à très gros grain ;
3 — n° 2 à gros grain ;
3 — n° 3 à grain moyen.

En dehors du soufre et du silicium dont les teneurs sont indiquées dans le tableau ci-contre, ces fontes contenaient :

Manganèse	1,15 à 1,25	p. 100
Phosphore	0,033 à 0,041	—
Silicium	1,86 à 3,68	—

66. b. 3 gueuses de fontes espagnoles des Altos Hornos, à Bilbao, fontes à grain serré contenant :

Manganèse	1,20	p. 100
Phosphore	0,033	—
Silicium	1,26 à 2,47	—

67. c. 3 gueuses de fonte française à gros grains et grains serrés contenant :

Manganèse	0,85
Phosphore	0,051
Silicium	2,28 à 2,47

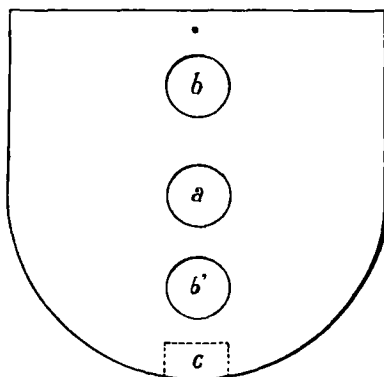


Fig. 13. — Liquefaction dans la fonte Bessemer.
Environ 1/2 grandeur.

Pour chacune de ces gueuses on a dosé le soufre et le silicium :

- 1° Sur les perçures du centre de la section fraîche *a* (fig. 13) ;
- 2° Sur les perçures de $b + a + b'$, moyenne de la section ;
- 3° Sur les perçures *c*, dans le bas de la gueuse.

Le tableau ci-contre contient les résultats obtenus sur les perçures de chacun de ces trous.

68. Répartition du soufre dans les fontes Bessemer.

ORIGINE DES FONTES	ANGLAISES						ESPAGNOLES		FRANÇAISES		
	1		2		3		3-1		2-3		
NUMÉROS DES FONTES											
CORPS DOSÉS	S	Si	S	Si	S	Si	S	Si	S	Si	
	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	
1 ^{re} Gueuse.	<i>a</i>	0,027	3,02	0,024	3,22	0,063	2,00	0,054	1,26	0,027	2,38
	$b + a + b'$	0,031	3,02	0,039	3,22	0,078	1,91	0,051	1,35	0,027	2,47
	<i>c</i>	0,031	3,02	0,039	3,22	0,063	1,86	0,057	1,16	0,031	2,47
2 ^{de} Gueuse.	<i>a</i>	0,039	2,05	0,045	3,36	0,078	3,26	0,039	2,47	0,024	2,47
	$b + a + b'$	0,048	2,05	0,039	3,31	0,061	3,26	0,042	2,47	0,021	2,47
	<i>c</i>	0,061	2,05	0,039	3,31	0,075	3,26	0,045	2,33	0,021	2,47
3 ^{de} Gueuse.	<i>a</i>	0,031	3,68	0,039	3,50	0,036	3,50	0,063	1,40	0,024	2,28
	$b + a + b'$	0,031	3,68	0,041	3,36	0,039	3,54	0,075	1,40	0,024	2,28
	<i>c</i>	0,027	3,68	0,051	3,36	0,039	3,50	0,069	1,30	0,031	2,28

Dans les résultats du tableau ci-dessus, on distingue deux ou trois gueuses qui donnent des résultats légèrement anormaux. Cependant, si l'on envisage la moyenne des 15 gueuses examinées, on obtient :

	Soufre p. 100.	Silicium p. 100.
<i>a</i> . Centre des gueuses	0,039	2,656
$b + a + b'$. Moyenne de la section	0,041	2,652
<i>c</i> . Bas	0,045	2,618

Au point de vue des essais industriels on peut considérer ces résultats comme suffisamment concordants.

§° Fontes blanches et alliages manganésés.

69. Toutes les expériences relatées ci-dessus ont porté sur les fontes grises et douces pouvant être percées à la mèche et travaillées aux outils.

Pour les fontes blanches, et en général pour les alliages sidérurgiques fragiles, il faut opérer par pulvérisation. Ces fontes et alliages sont généralement coulés dans des lingotières métalliques où le refroidissement est très rapide ; en outre il est souvent activé par une aspersion d'eau froide.

Dans ces conditions la liquation s'accomplira difficilement.

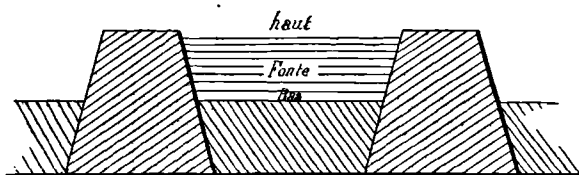


Fig. 14. — Lingotière à Spiegel.
Environ 1/10 grandeur.

Nous avons fait à ce sujet trois expériences qui ont porté sur trois variétés de spiegeleisen (spiegel) coulé dans des lingotières métalliques (fig. 14) sous forme de plaques mesurant environ de 8 à 10 centimètres d'épaisseur suivant le degré de remplissage de la lingotière.

Sur chaque lot de spiegel on a prélevé 10 gueuses qui ont été échantillonnées en haut et en bas. A cet effet on a détaché au marteau des éclats assez gros ; le tout a été pulvérisé, mélangé et analysé séparément. On a obtenu :

	Manganèse p. 100.
Spiegel à 8 p. 100	{ haut. 8,56
	{ bas. 8,46
Spiegel à 15 p. 100	{ haut. 14,48
	{ bas. 14,48
Spiegel à 21 p. 100	{ haut. 21,82
	{ bas. 21,82

Dans ces essais on a donc reconnu que les teneurs de manganèse sont les mêmes dans le haut et dans le bas des gueuses.

70. *Conclusions.* — a. *Fontes grises et douces.* — D'accord avec M. BLAIR, nous sommes d'avis, à la suite des essais relatés ci-dessus, de percer un trou au centre de la section fraîche des gueuses.

71. b. *Fontes blanches et alliages durs.* — Détacher au marteau un assez grand nombre de fragments dans diverses parties des gueuses, réunir, pulvériser et tamiser tous les petits morceaux ainsi prélevés.

72. *Remarques.* — I. D'après le baron JÜPTNER DE JONSTORFF, pour les fontes grises, il est bien difficile d'obtenir un échantillon uniforme, car le graphite, *plus friable*, forme une poussière qui se rassemble à la partie inférieure des petits tas de perçures ; le même auteur recommande de ne prélever que la quantité de fonte à peu près nécessaire pour le dosage du carbone.

73. II. D'une façon générale les résultats obtenus :

1° En opérant sur 3 gueusets pris pendant la coulée ;

2° En prenant 5 gueuses au hasard dans le lot de fonte provenant de la coulée, sont suffisamment concordants pour le *silicium*, ainsi que cela résulte de nombreuses observations que nous avons faites sur ce sujet.

Pour le *soufre*, on a observé parfois des divergences dont le petit tableau ci-dessous peut donner une idée :

	SOUFRE P. 100	
	Sur les perçures de 3 gueusets pris pendant la coulée.	Sur les perçures de 5 gueuses de fonte prises dans le lot provenant de la coulée.
1°	0,159	0,156
2°	0,156	0,150
3°	0,144	0,156
4°	0,105	0,135
5°	0,114	0,144
6°	0,057	0,060

II. — MÉTAUX ET ALLIAGES ORDINAIRES AUTRES QUE LES PRODUITS SIDÉRURGIQUES

A. — Échantillon prélevé sur le métal fondu.

74. Il est aisé de réaliser un bon échantillonnage en prélevant avec une cuillère, comme on l'a déjà vu pour l'acier et la fonte, une petite quantité de métal fondu que l'on coule dans une lingotière ou que l'on grenaille dans l'eau.

Le petit lingot est traité, selon sa nature, comme il sera dit, un peu plus loin à propos des produits solides.

C'est ainsi que l'on opère notamment avec les plombs marchands, c'est-à-dire les plombs pauvres en argent, contenant de 5 à 7 grammes d'argent par tonne, pour lesquels on prélève plusieurs petits lingots de 200 grammes environ.

B. — Échantillon prélevé sur le métal solidifié.

75. Suivant la forme sous laquelle se présenteront les métaux ou alliages ils seront traités de différentes façons.

S'ils sont en feuilles très minces ou en fils on les découpera avec une petite cisaille ou avec de simples ciseaux.

Si ce sont des plats un peu épais, des barres méplates ou carrées, des lingots, etc., on les percera avec une mèche (cuivre, zinc, nickel, aluminium, laiton, bronze, etc.) ou bien on prélèvera des copeaux avec une gouge (plomb, soudures, etc.).

Dans bien des cas il sera avantageux de recourir à l'emploi de la lime ; puis avec un aimant on séparera les petites parcelles ferreuses attirables provenant de l'outil dont on s'est servi.

Quelquefois on découpe le métal avec une scie à métaux et on recueille la sciure sur laquelle porte l'analyse.

76. *Exemples.* — *Plombs riches ou argentifères.* — Il y a lieu de diviser ces produits en deux catégories.

77. a. *Plombs affinés*, ne contenant que du plomb et de l'argent avec de simples traces des autres métaux. La teneur de plomb atteint 98,5 à 99 p. 100.

78. b. *Plombs impurs*, provenant généralement du Mexique ou du Chili ; ils peuvent contenir environ :

Antimoine . . .	10	à 15 p. 100
Arsenic	2	à 5 —
Cuivre	2	à 10 —
Argent	0,5	à 1,5 (soit 5 à 15 kil. à la tonne)
Or	0,001	à 0,010 (soit 10 à 100 gr. à la tonne)

79. *Échantillonnage des plombs affinés coulés en saumons.* — On a observé que, dans les saumons de plomb, l'argent est inégalement réparti. Le *dos* du saumon qui constitue la partie du lingot restant fluide le plus longtemps est plus riche en argent que le *plat* du saumon dont la solidification a été très rapide.

Avec des plombs à 1^k,500 d'argent pour 1,000 on observe, entre les deux parties d'un même saumon, des écarts qui atteignent 0^k,150 ou 0^k,200 p. 1000 de plomb. Pour tenir compte de cette particularité, on opère comme suit.

Les lingots sont disposés par séries de 5 sur une surface plane comme le montre la figure 15.

On prélève 5 échantillons à *la gouge* sur le *plat* du saumon suivant une ligne diagonale, aux points marqués 1, 2, 3, 4, 5. Les saumons sont alors retournés sens dessus dessous et, sur le côté rond, c'est-à-dire sur le *dos* des lingots on prélève de même 5 échantillons, suivant une diagonale symétrique, aux points 1', 2', 3', 4', et 5'.

Tous les échantillons *côté plat* sont mis à part. On fait de même

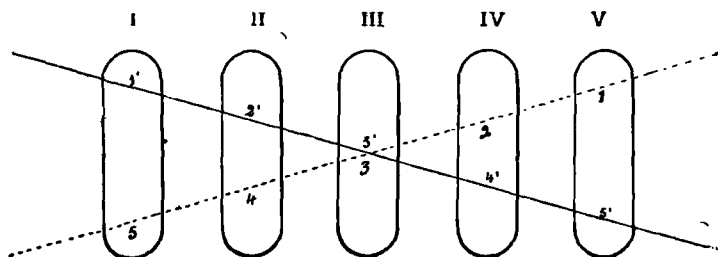


Fig. 15. — Montrant les points de prise des échantillons des saumons de plomb affiné.

• Environ 1/20 grandeur.

pour les échantillons *côté dos*, puis on égalise les prises en les ramenant au poids uniforme de 10 grammes.

Tous les boutons *côté plat* sont réunis et fondus dans une cuillère de fer; le métal fondu est coulé dans une lingotière peu profonde et de section carrée; on démoule et on lamine le lingot en une plaque de 15 millimètres d'épaisseur sur laquelle on fait huit prises d'essais symétriques qui sont coupellées et donnent la teneur des boutons *côté plat*.

On opère de même avec les boutons *côté rond* et on prend la moyenne des résultats comme teneur réelle du lot.

80. Echantillonnage des plombs bruts coulés en lingots. — Quand les saumons sont assez malléables pour que la prise puisse être faite à la gouge on opère comme ci-dessus; mais le plus souvent le métal est trop *aigre* pour permettre ce mode opératoire.

Dans ce cas, on échantillonne les saumons par séries de 5, en les sciant, à la scie mécanique, aux points 1, 2, 3, 4 et 5 sur la moitié de la section, comme le montre la figure 16.

Le trait de scie est donné suivant *mn* sur la partie ombrée de la figure (coupe *a b*).

On recueille toutes les sciures et on les fond pour obtenir l'échantillon définitif.

81. *Echantillonnage des saumons et des plateaux de cuivre.* — Sur le lot à examiner on prélève au hasard quelques lingots qui sont forés en un point correspondant aux deux tiers de leur hauteur et au tiers de

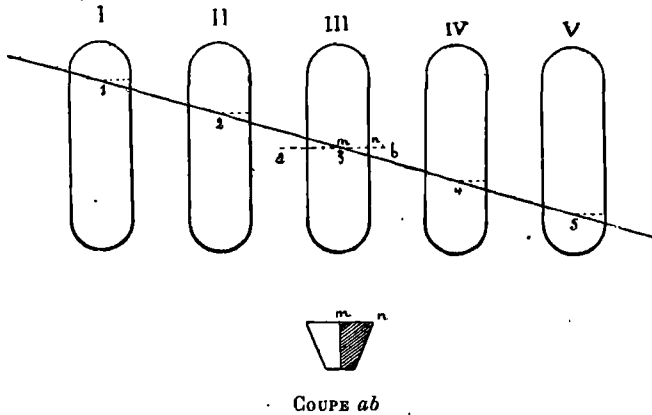


Fig. 16. — Echantillonnage des saumons de plomb brut.
Environ 1/20 grandeur.

leur longueur, sur l'un des côtés du saumon. On peut aussi les scier, comme on l'a vu pour les saumons de plomb.

Les feuilles de cuivre (cathodes électrolytiques) sont échantillonnées par forage. On opère sur 1 p. 100 du nombre de feuilles composant le lot.

82. *Remarque.* — Les échantillons obtenus par le sciage seront passés à la benzine ou à l'éther pour enlever la matière grasse qu'ils pourraient contenir.

III. — MÉTAUX ET ALLIAGES PRÉCIEUX

Pour ces matières, la prise de l'échantillon présente une importance sur laquelle il n'est pas nécessaire d'insister ; aussi la manière dont elle doit être faite pour fournir un échantillon sincère a-t-elle fait l'objet de beaucoup de recherches et de sagaces études poursuivies pendant longtemps avec méthode au laboratoire de la Monnaie de Paris.

Dans l'excellent ouvrage de MM. RICHE et GÉLIS, *L'Art de l'Essayeur*, nous trouvons sur ce sujet des documents très précieux dont nous reproduirons ici les données les plus concluantes.

A. Échantillon prélevé sur les métaux fondus.

83. On pratique l'essai dit à *la goutte* qui donne d'excellents résultats avec les alliages monétaires. Il consiste à puiser avec une cuillère en fer, à long manche, une petite quantité de la matière, en fusion tranquille depuis quelque temps, et déjà brassée; on l'agite de nouveau avec la cuillère et on ne sort celle-ci pleine que quand elle est bien rouge. On coule alors le métal fondu, soit en grenailles dans de l'eau, soit en un très petit lingot pour qu'il se solidifie instantanément et que la presque totalité soit prise pour les essais.

On n'emploie pas les deux parties extrêmes de ce petit lingot, et il est indispensable que la prise d'essai porte sur toute sa largeur.

B. — Échantillon prélevé sur le métal solidifié.

84. BALLING, *Manuel de l'Art de l'Essayeur*, traduction française du Dr L. GAUTIER, page 128, cite quelques cas de liquation :

« Ainsi, la face supérieure de l'argent d'éclair est toujours plus riche que la face inférieure, les bords et le milieu offrent une teneur différente; tandis que dans l'argent tenant or, la face inférieure se montre plus riche en or et dans le plomb d'œuvre la face supérieure est la plus riche en argent. Dans les cuivres argentifères, la richesse maxima en argent se trouve au centre de la masse. »

85. *Alliages d'argent et de cuivre.* — Ces alliages ne sont pas homogènes. Dès 1769, JARS avait observé que dans les alliages à bas titre le titre de la partie centrale est plus faible que celui de la périphérie.

Voici les conclusions des essais effectués en 1824 et 1825 au Laboratoire des essais de France :

« Les matières à bas titre sont *moins riches* dans les parties centrales des lingots que dans les parties extérieures.

« Les matières à titre élevé sont *plus riches* dans les parties centrales que dans les parties extérieures. »

86. *Essais effectués par Levol.* — Ce chimiste a opéré sur des lingots cubiques et sphériques, pesant 600 à 700 grammes et de titres différents. Après en avoir pris le titre exact par l'essai à la goutte, il essayait les lingots en un très grand nombre de points. Voici le résumé des observations ainsi faites :

DÉSIGNATION DE L'ALLIAGE	TITRE ARGENT			Différence extrême en millièmes.	OBSERVATIONS
	A la goutte.	Centre.	Extérieur.		
1° Alliage correspondant à la formule $Ag + Cu$.					Prises d'essai.
A. Lingot cubique	773,45	783,48	770,45	13,03	11
B. Lingot sphérique	774,47	785,95	772,80	13,15	12
2° Alliage correspondant à la formule $Ag + Cu^2$.					
Lingot sphérique.	631,92	619,00	634,00	15,00	12
3° Alliage correspondant à la formule $Ag^3 + Cu^3$.					
A. Alliage à 693,70.	693,70	693,71	694,34	1,63	9
B. Alliage à 694,10.	694,10	693,77	694,33	0,56	9
4° Alliage correspondant à la formule Ag^3Cu^4	672,90	671,80	673,75	1,95	9
5° Alliage correspondant à la formule Ag^3Cu^4	718,32	»	»	0,52	17
6° Alliage correspondant à la formule Ag^2Cu	873,00	881,78	872,00	9,28	»
7° Alliage à 901.	901,00	907,31	898,43	8,88	»
8° Alliage à 947.	947,00	950,00	946,50	3,50	»

En outre, des essais ont été faits sur une lame destinée à la fabrication des pièces de 5 francs ; cette lame pouvait fournir 40 flancs ou disques pour la frappe. On a essayé les 40 pièces d'une lame ; la plus grande différence observée a été de 3,14 millièmes ; elle portait :

Sur la pièce formant la tête de la lame	900,47
— le pied —	897,30

D'un autre côté, M. RICHE a effectué d'autres expériences qui ont porté sur un lingot au titre de 905. Ce lingot pesait 22^{kg},022 et mesurait 0^m,310 de longueur, 0,120 de largeur et 0,075 de hauteur ; voici les résultats trouvés :

Parties extérieures: 905,0 — 904,8 — 907,5 — 905,0 — 903,6 — 904,6 — 905,2.
Parties centrales : 914,0 — 914,0 — 909,3 — 912,0 — 918,0.

On peut conclure de tous les essais relatés ci-dessus :

1° Que pour l'alliage à 718^m,32 d'argent, correspondant à la formule Ag^3Cu^4 , il ne se produit pas de liquation ; la teneur en argent est la même dans toutes les parties du lingot ;

2° Que pour les alliages à teneur d'argent inférieure à 718,32, on

trouve des teneurs d'argent plus faibles au centre qu'à la surface du lingot;

3° Que pour les alliages à teneur d'argent supérieure à 718,32, on trouve, au contraire, des teneurs d'argent plus fortes au centre qu'à la surface du lingot.

Néanmoins, les différences observées ne sont pas proportionnelles à la teneur d'argent.

Tous ces essais montrent combien il est difficile d'échantillonner

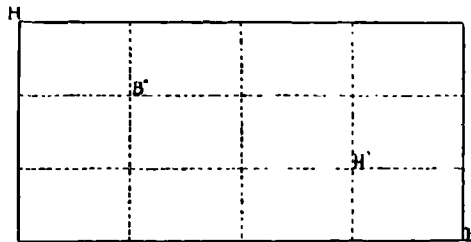


Fig. 17. — Echantillonnage d'un lingot : argent-cuivre
Environ 1/5 grandeur.

un lingot d'alliage argent et cuivre. Aussi doit-on recourir, autant que faire se peut, à l'essai à la goutte. Si l'on doit absolument essayer la matière en lingots, ceux-ci devront être aussi faibles que possible et peu épais. On s'accorde généralement à faire 4 prises d'essai : deux aux angles d'une diagonale HB sur les parties extérieures, et deux dans les parties centrales H' et B' (fig. 17). Pour ces deux dernières on divise le lingot approximativement en quatre parties suivant la longueur et en trois parties suivant la largeur. A l'aide d'une mèche on perce le lingot en H' sur le dessus et en B' sur le dessous. On rejette les premières forures qui sont de l'extérieur et on essaye les forures centrales.

88 *Nota.* — a. Il faut se garder de faire la prise au centre du lingot, c'est-à-dire dans la partie où a eu lieu la coulée.

b. On appelle *peuille* la parcelle enlevée aux angles et qui sert de prise d'essai.

89. *Monnaies.* — Pour une pièce un peu grande, comme la pièce de 5 francs, on découpe des prises dans les parties extérieures et dans les parties centrales (fig. 18). Pour éviter toute confusion entre les débouchures provenant de chacune de ces régions de la pièce, l'emporte-pièce est formé de broches cylindriques pour les parties du bord et de broches prismatiques pour les parties du centre, de telle sorte que l'on obtient de petits cylindres et de petits pris-

mes ; l'essayeur compose sa prise d'essai avec les uns et les autres.



Fig. 18.—Echantillonnage d'une pièce de 5 francs en argent. (Grandeur).

Il y a 7 cylindres et 5 prismes ; leur poids total est peu supérieur à 1 gramme, prise réglementaire des essais.

PELOUZE a reconnu que le titre de l'ensemble de ces fragments se confond avec le titre de la pièce essayée tout entière.

90. Alliages d'or et de cuivre. — D'après M. RICHE, les alliages d'or et de cuivre n'éprouvent pas de liquation sensible ; et un lingot de ces alliages est généralement homogène lorsqu'il ne contient pas de métaux étrangers, qu'il a été brassé convenablement et coulé dans des lingotières en fer.

Quand les alliages d'or, d'argent et de cuivre contiennent du plomb et du bismuth (de 0,2 à 0,6 p. 400), ils sont cristallins et cassants ; dans ces conditions, suivant M. T.-K. ROSE (*Chemical Society*, t. LXVII-LXVIII, p. 552), ils ne restent pas homogènes quand ils sont refroidis lentement. Si on coule ces alliages dans des moules sphériques, on trouve que le centre est toujours plus riche en or que la périphérie.

91. Remarque. — BALLING signale la pratique suivante, très recommandable : les forures, copeaux, penilles, découpures, etc., sont toujours plus ou moins hétérogènes ; elles gagnent à être refondues dans un petit creuset sous une couche de charbon. On grenaille le métal ou bien on le coule en un tout petit lingot qui est laminé.

91 bis. Répartition de l'or dans les lingots d'or brut. (*Génie civil*, 23 janvier 1897.) — Les lingots d'or brut venant du Transvaal contiennent de fortes proportions de zinc et de plomb. La présence de ces bas métaux a créé, suivant M. E. MATTHEY, des difficultés inattendues pour le titrage exact des lingots en *or pur*. Par exemple, la moyenne de quatre analyses d'échantillons pris à la partie inférieure d'un lingot de 4 kilogrammes a donné pour titre 0,662, tandis qu'une moyenne d'essais analogues provenant de la partie supérieure du même lingot n'a donné que 0,439.

Une seconde opération a donné lieu à 10 analyses différentes qui ont montré que la teneur en or variait de 0,653 à 0,332 pour un titrage moyen de 0,576.

En dissolvant toute la masse dans l'eau régale, le titre vrai du lingot a été de 0,614, ce qui fait ressortir des écarts considérables.

Quand on fait les essais en prélevant des éprouvettes à travers le lingot, les résultats sont supérieurs au titre réel de l'alliage, de sorte qu'il y a de sérieuses difficultés pour se rendre compte de la valeur intrinsèque du métal.

En examinant des alliages d'or pur avec des quantités déterminées de bas métaux, on a trouvé qu'avec le plomb l'or tend à s'accumuler au centre du lingot, aux dépens de la surface.

Avec du zinc seul, l'or manifeste cette même tendance quoique moins accentuée. Quand le zinc et le plomb existent tous deux dans un alliage, l'or s'assemble de préférence à l'intérieur et à la partie inférieure du lingot, tandis que la surface et la partie supérieure restent pauvres en métal précieux.

Quand ces deux bas métaux ne représentent pas plus de 30 p. 100 de l'alliage, il est possible d'obtenir un alliage homogène par l'addition de 20 p. 100 d'argent.

B. — PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

92. But de cette opération. — On a vu dans les pages précédentes quels sont les principes sur lesquels repose le prélèvement des échantillons ; il reste maintenant à examiner les moyens mécaniques mis en œuvre, autant pour prélever l'échantillon que pour le préparer en vue de l'analyse.

Quand il s'agit de corps gazeux ou liquides bien mélangés, il suffit, simplement, d'en prendre une portion quelconque ou mesurée. Pour les corps solides, le problème est plus difficile, car il faut vaincre leur défaut d'homogénéité et les rendre attaquables aux réactifs.

Ainsi que le dit FRESSENIUS avec la précision qui caractérise ses ouvrages, on y parvient par la pulvérisation et le tamisage :

« Pour préparer un corps à l'analyse, pour le rendre attaquant par les dissolvants ou les agents de désagrégation, la condition première, essentielle, est, en général, de les réduire en poudre aussi fine que possible. En multipliant ainsi les points de contact avec le dissolvant, en diminuant l'influence de la force de cohésion, on remplit mieux les conditions pour que la dissolution soit facile et prompt¹. »

Nous allons passer en revue les appareils, ustensiles et accessoires

¹ FRESSENIUS. *Analyse quantitative*, 6^e édit. française, p. 33.

nécessaires pour réaliser facilement et dans de bonnes conditions la préparation des échantillons.

1° Appareils nécessaires pour la préparation des matières que l'on peut pulvériser.

MINÉRAIS. — CENDRES. — COMBUSTIBLES. — MATÉRIAUX RÉFRACTAIRES
MÉTAUX ET ALLIAGES FRIABLES, ETC.

Plusieurs cas peuvent se présenter :

93. A. Lots très importants. — Exemple : plusieurs tonnes de minerais en morceaux de différentes grosseurs. Dans ce cas, il faut absolument recourir aux moyens mécaniques existant généralement dans les usines. Le minerai est passé au concasseur qui le transforme en morceaux de grosseur à peu près uniforme, puis au broyeur ou à la meule. Nous n'insisterons pas sur la description de ces machines qui sortent de notre nomenclature des appareils de laboratoire.

94. B. Lots de moyenne importance. — Exemple : depuis quelques kilos jusqu'à quelques centaines de kilos de minerai, combustible, etc.

Le concassage et la pulvérisation peuvent être effectués à bras d'homme. La matière est étendue sur le sol pavé d'épaisses plaques de fonte dont la surface doit être bien nette. On écrase au marteau ou à la demoiselle de manière à faire passer la totalité du lot à travers un crible dont la maille peut varier de 1 à 3 centimètres de côté, suivant l'importance du lot. On mélange et on fait le partage comme il a été dit, puis on pulvérise de nouveau la partie conservée, etc.

La disposition ci-dessus n'offre rien de particulier ; elle peut être réalisée n'importe où, en se plaçant au rez-de-chaussée, de préférence, pour éviter les trépidations.

On peut aussi adopter pour la préparation des minerais une installation spéciale telle que la suivante dont nous nous trouvons fort bien :

Le concassage et la pulvérisation sont effectués sur de grandes plaques de fonte dont la figure 19 montre la disposition et les dimensions. Ce sont des plaques circulaires à rebords avec une ouverture latérale pour permettre le nettoyage, le fond est épais : on les coule en bonne fonte fine bien grise.

Deux de ces plaques suffisent, on les place côte à côte sur le sol ou, mieux encore, on les noie dans le ciment jusqu'à la hauteur de l'ouverture latérale. Il faut avoir soin de les placer de telle façon que la face

inférieure porte bien à plat sur le sol ou sur le ciment ; quand il en est ainsi et que, d'autre part, la fonte est de bonne qualité, ces plaques peuvent durer fort longtemps (quatre ou cinq ans et même davantage).

La manœuvre est très simple. On fait la pulvérisation dans l'une des plaques et on jette la matière sur l'autre à travers les cribles ou tamis.

On effectue le broyage au moyen de demoiselles dont les figures 20

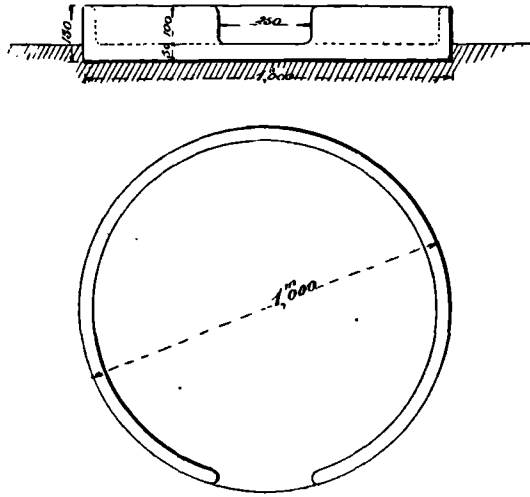


Fig. 19. — Plaque de fonte pour la préparation des minerais, etc.

et 21 donnent une idée suffisante ; la frappe représentée par les parties hachurées est en acier doux, tout le reste est en bois dur.

Ces instruments sont très pratiques, car ils évitent aux ouvriers chargés du broyage la peine de se baisser ; en outre, la force est mieux utilisée qu'avec le marteau ordinaire.

Pour les minerais on prend une demoiselle lourde (environ 20 kilogrammes) ; pour les matières friables, telles que les houilles et cokes, on emploie de préférence une demoiselle plus légère (environ 10 kilogrammes) dont la frappe est plus large.

L'outillage est complété par un jeu de pelles à main, de brosses à main et une raclette en tôle mince (fig. 22). Cette raclette est précieuse pour ramasser le minerai sur les plaques et pour faire la division par quartiers.

La pulvérisation commencée sur la plaque y est continuée jusqu'à ce que le minerai soit suffisamment fin pour être conservé tel. Ce degré de ténuité varie avec l'état hygrométrique de la matière. Quand celle-ci

est très humide et de nature pâteuse, comme certains minerais argileux

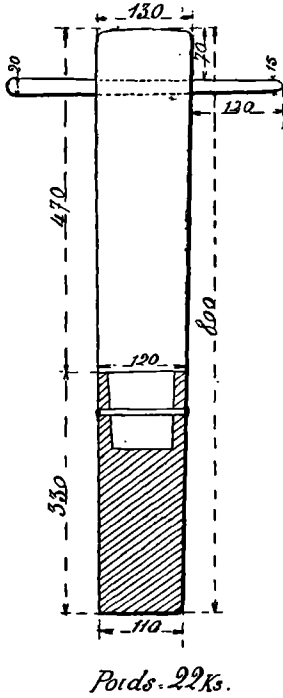


Fig. 20. — Demoiselle lourde pour la pulvérisation des minerais.

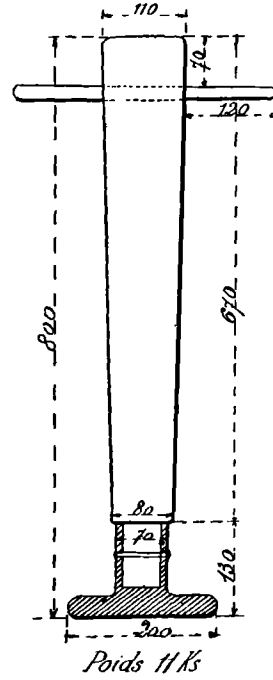


Fig. 21. — Demoiselle légère pour la pulvérisation des combustibles.

ou ocreux, on est obligé de se contenter d'une pulvérisation succincte. L'échantillon final est prélevé par division sur la plaque ou sur la

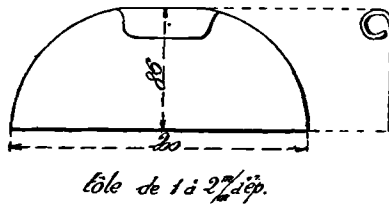


Fig. 22. — Raclette en tôle d'acier.

table de réduction. Cette dernière est une table métallique munie sur trois côtés de rebords verticaux ; elle est carrée ou rectangulaire.

95. *Préparation finale de la matière.* — En général, la partie

prélevée pour l'analyse est desséchée à 100° C. à l'étuve, puis elle est soumise à une pulvérisation beaucoup plus parfaite que l'on effectue : dans des mortiers de fonte, d'acier ou de bronze pour les matières dures, et dans des mortiers de porcelaine ou de verre pour les matières tendres.

On peut aussi procéder à la pulvérisation à la *molette* sur un tas de fonte ou d'acier à rebords comme la table de réduction.

97. Observation importante. — D'une façon comme de l'autre, la *totalité de l'échantillon* doit être pulvérisée assez finement pour traverser le dernier tamis adopté. M. de KONINCK insiste sur ce point dans les termes suivants :

« Il est indispensable d'opérer ainsi, surtout lorsque la matière à analyser est nettement hétérogène ; en effet, si l'on agissait autrement, c'est-à-dire si l'on jetait la partie restée sur le tamis sous prétexte que la partie tamisée est suffisante pour l'analyse, on obtiendrait une prise d'essai dont la composition ne serait pas identique à celle de l'échantillon primitif. Prenons un exemple simple. Soit un échantillon de minerai de plomb composé de galène, substance extrêmement friable, et d'une gangue quartzreuse, très dure par conséquent. Lors du premier broyage, la galène seule, ou à peu près, sera pulvérisée assez finement pour traverser le tamis et la poudre obtenue sera donc de la galène à peu près pure. A la fin il ne restera comme résidu que des grains quartzeux. Si l'on jetait ce résidu, au lieu de pousser la pulvérisation jusqu'au bout, il est clair que la prise d'essai serait plus riche en galène que l'échantillon, et, dans ces conditions, le résultat d'un dosage de plomb serait évidemment fautif. »

Pour les houilles, on observe un phénomène dont nous avons essayé d'apprécier l'intensité. A cet effet on a opéré sur une houille, contenant 15 p. 100 de cendres, grossièrement pulvérisée de façon à lui faire traverser le tamis n° 3 (voir § 106).

97. 1^{re} Expérience. — Pris 200 grammes de houille que l'on a écrasée un peu à la demoiselle, puis on a jeté le tout sur le tamis n° 4. On a recueilli et pesé séparément la portion qui a traversé ce tamis et celle qui est restée sur ledit tamis ; ensuite on a continué séparément la pulvérisation et on a dosé en double les cendres dans chaque portion.

98. 2^e Expérience. — On a opéré de même sur 100 grammes de la même houille qui a été pulvérisée plus finement et classée au tamis n° 5.

Le tableau ci-dessous présente les résultats obtenus :

		Poids.	Cendres p. 100.
1 ^{re} expérience.	} Houille ayant traversé le tamis.	140 gr.	{ b. 14,80
			{ a. 14,80
Tamis n° 4.	} Houille restée sur le tamis. . .	60 gr.	{ a. 16,50
			{ b. 16,50
2 ^o expérience.	} Houille ayant traversé le tamis.	85 gr.	{ a. 13,60
			{ b. 13,40
Tamis n° 5.	} Houille restée sur le tamis. . .	15 gr.	{ a. 27,60
			{ b. 28,00

99. *Nota.* — Le calcul de la teneur des cendres sur la houille primitive, d'après les chiffres des expériences, donne respectivement, 15,31 et 15,64 p. 100, au lieu de 15 p. 100.

Les résultats du tableau ci-dessus montrent qu'il est indispensable de pulvériser et de mélanger intimement la prise entière pour avoir un bon échantillon.

La différence de nature entre la houille qui est très pulvérulente et le schiste lamelleux, qui constitue la majeure partie des cendres, suffit pour expliquer les écarts que nous venons de signaler.

100. *Observations relatives à la conservation des échantillons.* — M. SCHEURER-KESTNER fait observer que, pour les houilles, l'échantillonnage, le mélange et la conservation des échantillons sont difficiles à cause des différences de densité qui existent entre les matières minérales, lourdes, et les portions organiques beaucoup plus légères. Cette difficulté persiste d'ailleurs jusque dans la pesée des petites quantités de matières nécessaires pour l'analyse. Aussi convient-il de traiter avec ménagement les flacons qui renferment la houille pulvérisée de manière à éviter les chocs qui déterminent la séparation de la partie cendreuse en raison de sa plus forte densité.

Nous avons fait, à ce sujet, les expériences suivantes :

1^o Opéré sur 450 grammes de houille en poudre très fine, passée au tamis n° 5, que l'on a placée dans un flacon à large goulot; puis on a secoué verticalement le flacon pendant quelques instants et on a dosé les cendres sur la houille prise dans la portion supérieure : on a trouvé 14,5 et 14,7 p. 100. La houille s'était tassée.

2^o On a répété l'expérience en mettant la même houille dans un cristalliseur que l'on a secoué comme ci-dessus. Le dosage, en double, des cendres sur la houille prise à la surface, a donné 14,0 et 14,0 p. 100.

Plusieurs prises moyennes, faites sur la même houille dans les conditions normales, ont donné 15 p. 100 de cendres. Donc, l'agitation détermine aisément un classement, par ordre de densité, capable de fausser de 0,4 à 1,0 p. 100 (dans les conditions des expériences) les résultats du dosage des cendres.

101. Porphyrisation. — Sur la matière passée au tamis n° 5 on prélève, d'une façon rationnelle, environ 20 grammes de poudre que l'on pulvérise encore plus finement pour la faire passer au tamis n° 6. Cependant, avec certaines roches ou minerais très difficilement attaquables, tels que le fer chromé, il faut recourir à la porphyrisation au mortier d'agate ou à la plaque porphyre. Cette dernière consiste en une plaque de pierre dure, bien plane, qu'on nomme le porphyre ; le pilon ou molette est de la même pierre, il porte sur la plaque par une surface large et un peu convexe ; on le promène sur le porphyre en appuyant pour écraser la poudre.

Au mortier d'agate, aussi bien qu'à la plaque porphyre on ne passe que de très faibles portions de substances : à peine un peu plus que la quantité strictement nécessaire pour l'analyse.

Parfois on humecte la matière avec de l'eau, de l'alcool, etc., pour faciliter la porphyrisation.

102. Mortiers. — Relativement à la forme et aux dimensions des mortiers de verre ou de porcelaine, rien de particulier à signaler.

Les mortiers d'agate affectent généralement la forme de la figure 23 qui représente un mortier avec son pilon prolongé par un manche en bois maintenu par une virole de cuivre.

Quand on choisit un mortier et un pilon d'agate, il faut le faire avec soin en refusant tous ceux qui présentent des fêlures, même superficielles, qui sont autant de lignes de rupture et rendent ces instruments plus fragiles sans qu'ils soient, cependant, inutilisables.

Parfois l'agate n'est pas d'aspect uniforme ; il existe des rognons plus durs qui résistent davantage à l'usure, en sorte que bientôt ils forment un léger relief.

Il ne faut pas oublier que l'agate est d'une grande fragilité ; il faut

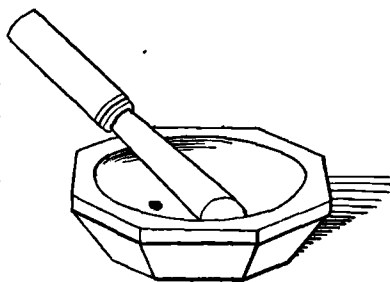


Fig. 23. — Mortier d'agate.
Environ 1/4 grandeur.

donc éviter tous les chocs qui pourraient lui être funestes. De plus, cette matière est très sensible à l'action de la chaleur ; il est prudent de s'abstenir de placer les mortiers dans les étuves ou d'y introduire de l'eau chaude ; ils risqueraient fort de taper par suite des inégalités de dilatation dans les diverses parties de la masse.

Enfin, si l'on vient à ébrécher un pilon d'agate, on peut le réparer assez facilement en l'usant à la meule de grès ou d'émeri.

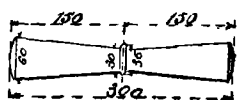
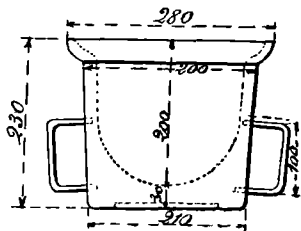


Fig. 24.

Mortier et pilon de fonte.

103. Les mortiers de fonte, d'acier ou de bronze sont habituellement de forme haute ainsi que le montre la figure 24.

Ils sont fabriqués par moulage ; l'intérieur doit être tourné. Il est bon de les munir de poignées vers leur partie inférieure ; de cette façon il est aisé de faire basculer le mortier pour verser son contenu.

Pour les mortiers d'acier, on peut

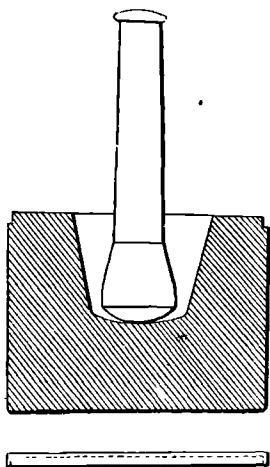


Fig. 25. — Mortier d'acier.

Environ 1/6 grandeur.

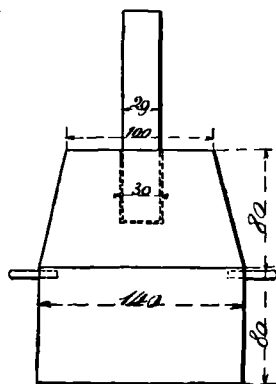


Fig. 26. — Mortier d'Abich.

adopter la forme de la figure 25, préconisée par BLAIR (*The Chemical*

Analysis of Iron, p. 17), spécialement destiné à la pulvérisation du spiegel, du ferromanganèse, de la fonte blanche, etc.

Le mortier est forgé dans une masse d'acier dur, que l'on trempe; ensuite on adoucit les parties extérieures par un recuit, en sorte que le mortier est à la fois dur et résistant. Le couvercle en tôle prévient les éclats de matière. La tête du pilon est très dure, tandis que le corps est relativement doux, de telle façon qu'il supporte, sans casser, les chocs du marteau.

104. Mortier d'Abich. — Pour la pulvérisation des ferromanganèses, spiegels, ferrosiliciums, silicospiegels, etc., qui sont des alliages cassants, nous employons couramment le mortier de fonte. Mais pour les fontes blanches, les aciers très durs et, en général, pour toutes les substances difficilement pulvérisables parce qu'elles sont à la fois dures et quelque peu tenaces, nous préférons employer un grand mortier d'Abich (fig. 26).

Le corps du mortier est en acier dur forgé; le pilon est en acier dur; la partie intérieure, qui effectue l'écrasement, est seule trempée; la tête sur laquelle on frappe avec un marteau, présente une certaine malléabilité: elle s'écrase peu à peu sans projeter des éclats dangereux.

105. Blutage, Criblage, Tamisage. — Après toute pulvérisation, le tamisage est indispensable, car il hâte l'opération en débarrassant les grains qui restent de la poudre qui les entoure et qui arrête l'effet du choc. De plus, il permet d'isoler les grains trop gros qui pourraient néanmoins échapper à la vue quand ils sont mélangés à la matière en poudre.

Les cribles sont à grosses mailles; ils sont montés sur des cadres généralement rectangulaires et maintenus inclinés au moyen d'un arc-boutant.

Les tamis sont constitués par des cadres ronds, à rebords élevés, dont le fond est formé par une toile métallique (fer ou laiton) ou par un tissu de crin ou de soie.

Quand on doit tamiser des matières légères, telles que la chaux ou des substances toxiques, il est bon d'employer un tamis en trois pièces, savoir: le tamis proprement dit sur lequel s'emboîtent un couvercle tendu d'une peau épaisse et un tambour intérieur servant à retenir la matière qui a traversé le tamis.

Dans un laboratoire métallurgique on doit avoir une collection complète de tamis, suivant les dimensions approximatives du tableau ci-dessous:

106.

Tamis.

NUMÉROS D'ORDRE	NATURE	DIAMÈTRE		Nombre de mailles par cm ²
		de n millimètres de côté.	de n millimètres de côté.	
		Millimètres.	Millimètres.	
1	Fil de fer galvanisé.	500	20	0,25
2	—	500	10	1
3	—	500	2	25
4	Fil de laiton.	500	1	100
5	—	300	0,66	225
6	—	200	0,40	625

On peut pratiquer le blutage de la façon suivante : sur l'ouverture d'un bocal, on lie, sans le tendre, de manière à former une poche, un morceau de toile fine. On place la matière pulvérisée dans cette poche. Puis on tend sur le goulot du bocal une peau de gant et on frappe à petits coups sur cette membrane comme sur un tambour ; les trépidations produites font passer, à travers la toile, la matière qui se rassemble au fond du bocal. En renouvelant plusieurs fois la pulvérisation et le blutage, on arrive à recueillir toute la matière dans le flacon (M. DE KONINCK).

2° Appareils nécessaires pour la préparation des matières métalliques non pulvérisables.

107. Pour les métaux et alliages tels que le fer, les aciers, les fontes grises, l'aluminium, le zinc, le cuivre, les bronzes, les laitons, les alliages monétaires de billon, etc., on prélève le plus souvent les échantillons par forage au moyen de la machine à percer dont nous allons signaler les principaux types.

108. *Machines à percer.* — 1° *Archet* (fig. 27). Il comprend : l'archet proprement dit (*a*), la corde d'arçon (*b*), la conscience (*c*) ou plaque de métal légèrement cintrée qui se place sur la poitrine, la boîte à foret (*d*) et la mèche ou foret (*e*). La manœuvre de cet instrument exige une certaine habitude ; il n'en est pas moins précieux à cause de son prix faible et de son caractère éminemment portatif.

Il sert à percer de petits trous. La pièce à forer doit être main-

tenue verticalement dans les mâchoires d'un étau¹, ou appuyée solidement contre une paroi verticale fixe.

109. 2° *Cliquet* (fig. 28). — D'un maniement facile, il sert à percer, sur place, les pièces lourdes telles que lingots, lingotières, bâtis, etc.

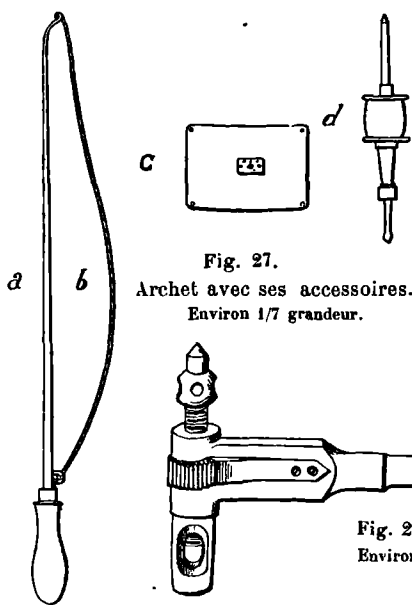


Fig. 27.
Archet avec ses accessoires.
Environ 1/7 grandeur.

L'emploi du cliquet exige pour chaque cas une petite installation spéciale suivant la forme et les dimensions de la pièce à forer; le travail est lent, aussi a-t-on tout avantage à forer des trous d'un assez grand diamètre.

110. 3° *Machines à percer à bras*. — A. Forte machine verti-

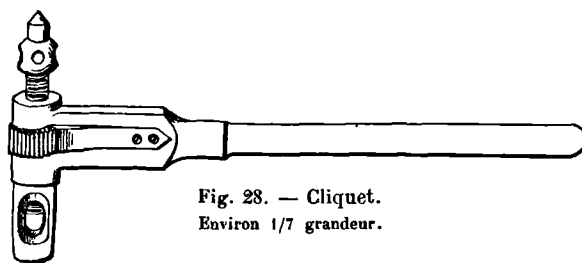


Fig. 28. — Cliquet.
Environ 1/7 grandeur.

cale avec volant et manivelle (fig. 29) pour percer les métaux durs.

B. Machine horizontale pour forer les métaux et alliages peu durs. (fig. 30, d'après Blair).

111. 4° *Machines à percer au moteur* (fig. 31) avec manchons de transmission de force par courroie.

Nota. — Quelle que soit la machine employée, la perforation se fait au moyen de mèches, en acier fondu au creuset, et trempé.

Suivant la nature et l'épaisseur des éprouvettes ou pièces à forer, on prend des mèches de dimensions et de formes différentes. Pour les pièces épaisses, il convient d'employer les mèches dites à *langue d'aspic* (fig. 32); tandis que pour les pièces minces il est préférable de prendre des mèches plates à *centre* (fig. 33).

112. *Observations.* — A. Pour le perçage des gueuses de fonte,

¹ Dans tout laboratoire de chimiste métallurgiste on doit trouver un établi portant un étau et muni des principaux outils pour le travail des métaux, tels que ; limes, râpes, mèches, burine, scie à métaux, pointeaux, pinces plates et pinces coupantes, etc.

M. BLAIR signale l'emploi d'une sorte d'étui en tôle dans lequel on place

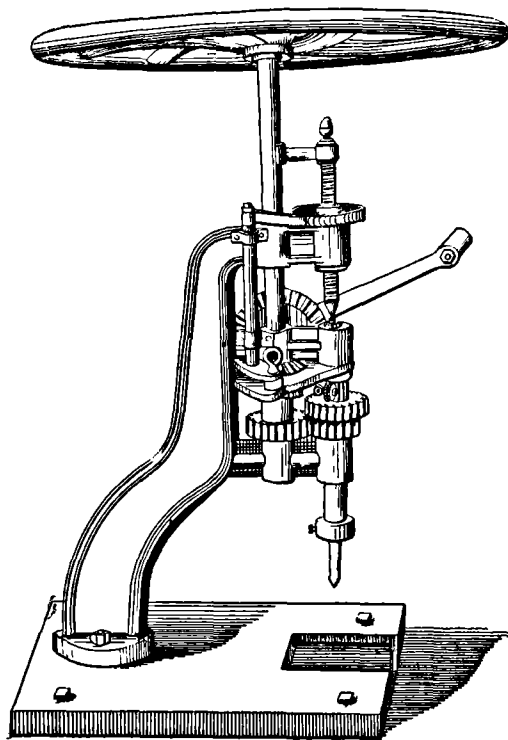


Fig. 29. — Forte machine à percer à bras (verticale).
Environ 1/12 grandeur.

horizontalement la gouge à forer (fig. 34). On perce un trou au centre

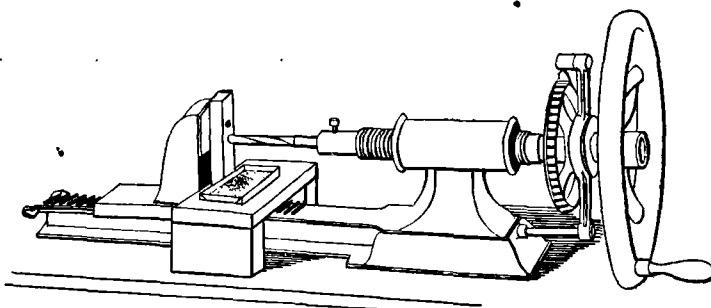


Fig. 30. — Petite machine à percer à bras (horizontale).
Environ 1/8 grandeur.

de la section fraîche de la gouge et on recueille les perçures (absolu-

ment exemptes de sable, de laitier, etc.) dans une petite boîte de

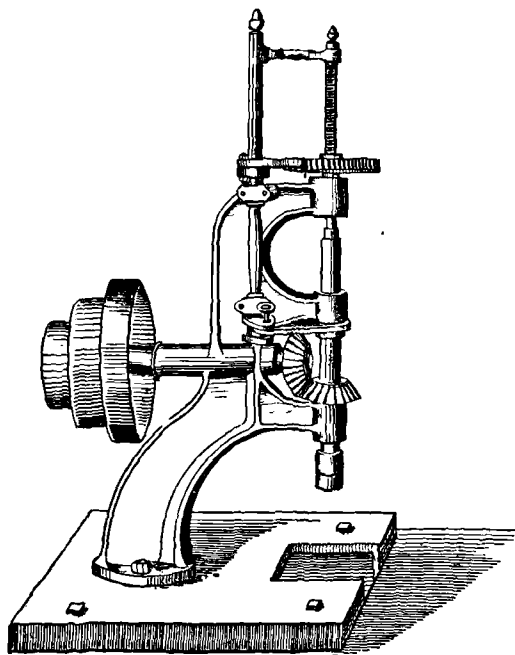


Fig. 31. — Machine à percer au moteur.
Environ 1/12 grandeur.

papier fort. Ce petit appareil est le complément indispensable de la machine à percer horizontale.

113. B. Quand on fait usage de la machine verticale, la gueuse est

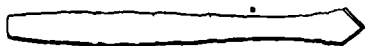


Fig. 32. — Mèche à langue d'aspic.
Environ 1/3 grandeur.

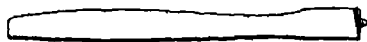


Fig. 33. — Mèche à coin.
Environ 1/3 grandeur.

placée debout et on perce également un trou au centre de la section fraîche; à mesure que les perçures se forment, elles sortent du trou et on les attire avec un aimant de façon à éviter la présence de tout grain de sable ou de laitier.

114. *Emploi de divers autres outils.* — Il est évident que l'on pourrait recourir à d'autres outils que la machine à percer, notamment

la *raboteuse*, l'*état limeur*, le *tour*, la *lime*, la *rape*, etc.; mais aucun ne donne d'aussi bons résultats que la machine à percer, aussi se sert-on de cette dernière toutes les fois que c'est possible. Les métaux

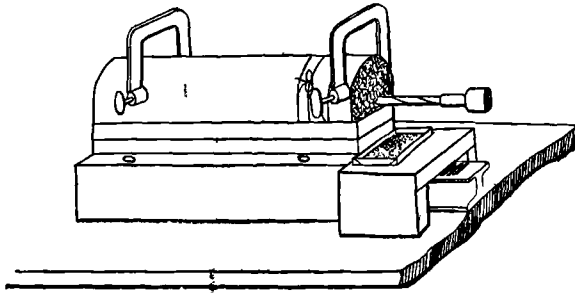


Fig. 34. — Étui pour le forage des gueuses.
Environ 1/10 grandeur.

mous, tels que le plomb, peuvent être échantillonnés à la *gouge* au moyen de laquelle on détache des copeaux.

On peut aussi marteler ou laminier le métal pour le réduire en feuille mince que l'on découpe avec une petite cisaille à main (fig. 35).

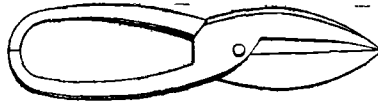


Fig. 35. — Cisaille à main.
Environ 1/4 grandeur.

On se contente parfois d'amincir par le martelage une portion de l'échantillon; c'est ainsi que l'on opère pour la prise d'essai des pièces d'or, des baguettes d'alliage, etc.

Le martelage exige un *tas d'acier* bien propre et un bon marteau à main dont la frappe doit être également très nette.

Le laminage se fait au moyen d'un petit laminoir à bras.

415. Nota. — Au cours du laminage et du martelage, la plupart des métaux et alliages s'écroutissent, c'est-à-dire deviennent durs et cassants par suite de la compression de leurs molécules. Pour leur rendre leur douceur primitive, ce qui permet de continuer à les travailler, il suffit de les recuire par chauffage au rouge et de les laisser ensuite refroidir lentement.

Pour les pièces de monnaie de grandes dimensions (pièce de 5 francs en argent), on fait un découpage à l'emporte-pièce ou découpoir décrit comme suit dans l'ouvrage de M. RICHE :

« Il se compose d'un bâti en fonte dans le centre duquel pénètre une vis

verticale, munie en haut d'une branche horizontale terminée à chaque extrémité par une lentille pesante, lesquelles, agissant comme un balancier, permettent de faire descendre avec force une plaque fixée à la partie inférieure de la vis. Cette plaque horizontale porte des tiges d'acier qui font emporte-pièce. » On glisse la pièce à découper dans une rainure et l'on fait descendre le balancier. Les tiges d'acier pénètrent dans la pièce et découpent des fragments de métal qui tombent dans une petite boîte placée au-dessous.

116. Remarques diverses. — I. Pour le broyage des combustibles (houilles et cokes) on peut employer avantageusement un fort moulin à café dont la noix, bien trempée, puisse être réglée de manière à donner à volonté un grain plus ou moins fin. Cet instrument, ne pouvant être aisément nettoyé à fond, ne servira que pour une seule espèce de matière; en outre chaque fois que l'on doit broyer un nouvel échantillon, il faut jeter les premières parties broyées qui entraînent le résidu de l'échantillon précédent (L. DE KONINCK).

117. II. En pulvérisant les échantillons de minerais dans les mortiers de fonte ou d'acier il peut se détacher de petites parcelles métalliques provenant de l'usure des matières. Quand le minerai n'est pas magnétique, il est facile de les séparer du reste du minerai en promenant un aimant dans la poudre obtenue et étalée sur une feuille de papier glacé.

On peut également recourir aux procédés chimiques; à cet effet on traite la matière par un réactif qui dissolve le métal sans agir sur la substance. H. Wurtz a recommandé, dans ce but, l'eau d'iode.

118. III. Pulvérisation des métaux par intermède : quand le métal soumis à l'analyse est en feuilles minces et très peu homogènes, on peut le pulvériser par une trituration avec un corps soluble dans l'eau et n'agissant pas sur le métal, tel que le sulfate de potasse, le sucre, etc., qu'on enlève ensuite par des lavages (M. RICHE).

CHAPITRE II

OPÉRATIONS CHIMIQUES DU LABORATOIRE D'ANALYSE MÉTALLURGIQUE

SOMMAIRE

- A. OPÉRATIONS, APPAREILS NÉCESSAIRES.** — Avant-propos. — Calcination. — Chauffage en général. — Coloration des flammes. — Colorimétrie. — Coupellation. — Décantation. — Désagrégation. — Dessiccation. — Détermination de la densité des corps. — Détermination du poids des corps. — Détermination de la température. — Dissolution. — Distillation et condensation. — Division mécanique. — Électrolyse. — Évaporation. — Filtration. — Fusion. — Grillage. — Incinération. — Lavage. — Mesure des volumes. — Précipitation. — Siphonnage. — Travail du verre.
- B. OPÉRATIONS, RÉACTIFS NÉCESSAIRES.**

A. — OPÉRATIONS, APPAREILS NÉCESSAIRES

119. Avant-propos. — Il est certain qu'un laboratoire installé en vue de l'analyse des produits métallurgiques doit compter un certain nombre d'appareils spéciaux d'un usage journalier. De même qu'il doit posséder une série de réactifs et de produits d'un emploi courant.

Décrire ou citer ces appareils et ces réactifs, tel est le but du second chapitre¹.

On ne signalera pas dans cette partie du présent ouvrage les appareils destinés à l'application de telle ou telle méthode de dosage d'un corps quelconque. Nous nous réservons d'y revenir à propos de l'analyse des divers éléments.

Pour la nomenclature et la description des opérations aussi bien que pour l'énumération des réactifs nous avons adopté l'ordre alphabétique (voir *Sommaire*).

¹ Il ne sera pas question de la disposition du laboratoire lui-même, car elle varie avec la nature des opérations qu'on doit exécuter, la dimension de l'emplacement que l'on consacre à l'installation, etc.

Calcination.

120. But. — Chauffage des corps à haute température et à l'abri du contact de l'air, sans atteindre leur point de fusion. Ainsi que le rappelle M. DE KONINCK, le type étymologique de cette opération est le chauffage du calcaire pour le transformer en chaux, mais on applique aussi ce terme quand le corps que l'on chauffe ne subit aucune transformation chimique.

Appareils employés :

121. 1° Pour contenir la matière à calciner. — Il faut que ces appareils puissent supporter une température élevée, sans être détériorés par le corps que l'on calcine, ni par l'action de la chaleur. On emploie généralement à cet effet des creusets de platine ou de porcelaine. Souvent ces creusets, qui contiennent la matière à calciner, sont placés eux-mêmes dans des creusets plus grands, en terre réfractaire.

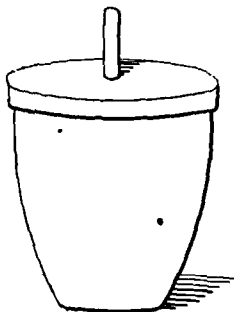


Fig. 36.
Creuset de platine,
couvercle embouté.
Environ $\frac{3}{5}$ grandeur.

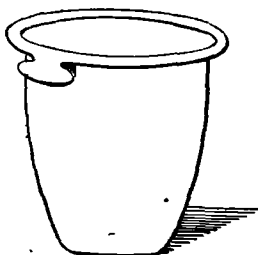


Fig. 37.
Creuset de platine,
couvercle forme capsule.
Environ $\frac{3}{5}$ grandeur.

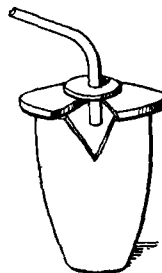


Fig. 38.
Creuset de porcelaine,
pour chauffer
dans un courant de gaz.
Environ $\frac{1}{2}$ grandeur.

Les creusets de platine peuvent être fermés par des couvercles qui s'emboîtent sur les bords supérieurs du creuset et que l'on manie au moyen d'un bouton rivé sur le couvercle (fig. 36), ou par un couvercle légèrement convexe formant capsule plate et que l'on prend par une oreille (fig. 37).

La forme de la figure 36 est employée de préférence quand on craint l'accès de l'air.

Les creusets de porcelaine sont de forme analogue à ceux de platine.

Ils doivent être moulés en très bonne terre, qui *n'éclate* pas sous l'action de la chaleur et qui ne soit pas trop sensible aux variations de température. Quand la calcination doit être faite dans une atmosphère gazeuse spéciale, on emploie des creusets dont le couvercle est percé (fig. 38), et muni d'un tube d'amenée de gaz (H, H²S par exemple).

On peut remplacer le creuset par une petite nacelle de porcelaine ou de platine que l'on place dans un tube de porcelaine traversé par le courant gazeux au sein duquel doit s'opérer la calcination.



Fig. 39. — Mandrin de bois pour façonner les creusets de platine.

Environ 1/3 grandeur.

122. Remarque. — Les creusets de platine se déforment très facilement par les efforts que l'on exerce pour détacher la matière qu'ils contiennent; pour conserver leur forme primitive, on fera bien de se munir d'un mandrin de bois dur ayant la forme et les dimensions du creuset neuf (fig. 39). Ce mandrin porte une poignée. Toutes les fois que l'on a fait usage du creuset, on y passe le mandrin.

123. 2° Pour chauffer les récipients qui contiennent la matière. — On a recours à divers appareils de chauffage suivant les dimensions des récipients à chauffer. Ce peuvent être :

Lampe à alcool simple ou à double courant ;

Les brûleurs à gaz des systèmes BUNSEN-WIESNEGG et autres ;

Le chalumeau à gaz ;

Les fours à mouffles ou à vent ;

Les fours à tubes quand il s'agit de calciner une substance contenue dans une nacelle, etc.

On aura de nombreuses occasions, dans la suite, d'indiquer le genre d'appareil qui convient pour les principales calcinations.

124. 3° Accessoires divers. — Le creuset à chauffer est placé sur un support à anneaux (fig. 40) munis de fils de platine ou de tuyaux de pipe. Les triangles de platine des anneaux de supports s'usent très rapidement, surtout quand ils sont minces; aussi se trouve-t-on bien, à tous les points de vue, de les remplacer par des triangles dont les côtés sont formés par des tuyaux de pipe, comme le montre le croquis ci-contre (fig. 41). Pour monter le triangle on perce deux petits trous en *aa'*, *bb'*, *cc'*, on y fait passer un gros fil de fer souple ou de laiton, et on l'engage à mesure dans trois bouts de tuyau de pipe de terre coupés à la longueur voulue dont les extrémités sont taillées en biseau. De cette

façon le fil de fer est préservé du contact direct de la flamme et ces triangles économiques durent fort longtemps.

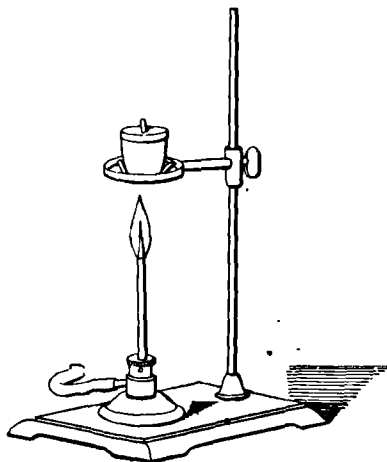


Fig. 40. — Support à anneau.
Environ 1/10 grandeur.

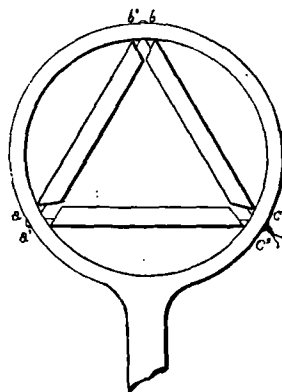


Fig. 41. — Anneau avec triangle
en tuyaux de pipe.
Environ 2/5 grandeur.

On prend le creuset ou son couvercle au moyen de pinces d'acier nickelé à bouts de platine.

Chauffage en général.

125. La question du chauffage est primordiale pour un laboratoire d'analyse métallurgique. Suivant les circonstances le chauffage pourra être réalisé :

- 1° Au moyen du bois, du charbon de bois, du coke ou de la houille ;
- 2° Au moyen de l'alcool, du pétrole, de l'essence de térébenthine, etc. ;
- 3° Au moyen du gaz d'éclairage ;
- 4° Au moyen du gaz des carburateurs ;
- 5° Au moyen de l'acétylène ;
- 6° Au moyen de l'électricité.

126. 1° Le premier mode est encore fréquemment employé dans les laboratoires d'usine pour le chauffage des grandes étuves ou bains de sable, des fours à vent, des fours à mouffes, des fours à tubes, etc.

127. 2° Le deuxième moyen constitue la meilleure ressource des laboratoires dépourvus de gaz. La lampe à alcool simple est trop connue pour que nous songions à la décrire. Quant à la lampe à alcool à double

courant, elle rend de réels services pour les calcinations à basse température. Dans le cas du dosage du soufre, dans les combustibles, par le procédé Eschka elle doit être préférée au brûleur à gaz dont les produits de la combustion renferment de l'acide sulfureux susceptible de fausser les résultats du dosage.

Il existe divers appareils à pétrole, à essence de térébenthine, etc., qui donnent des résultats satisfaisants.

128. 3° Le chauffage par le gaz d'éclairage est le plus pratique de tous, surtout quand la canalisation du laboratoire est branchée sur la conduite d'une ville, sans gazomètre spécial nécessitant une surveillance constante.

Au moyen du gaz on réalise tous les modes de chauffage que peut désirer le chimiste, depuis le feu le plus doux des étuves bactériologiques, jusqu'au blanc éblouissant du chalumeau à gaz et à oxygène qui permet la fusion du platine.

De plus, on peut régler avec la plus grande précision l'intensité du débit de gaz et par suite la température.

L'ingéniosité des constructeurs et inventeurs aidant, on a réussi

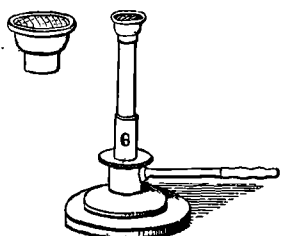


Fig. 42. — Brûleur à gaz ne s'allumant pas en dedans.

Environ 1/4 grandeur.

à réaliser le chauffage, par le gaz, des fours à mouffles, des fours à tubes, etc. On a également surmonté les quelques petites difficultés que présentait l'emploi des brûleurs à gaz. Ceux-ci (fig. 42) brûlaient parfois en dedans, c'est-à-dire que le gaz s'allumait à son arrivée dans le brûleur au lieu de s'enflammer à sa sortie, il en résultait une odeur insupportable et la détérioration du brûleur qui s'échauffait, ce qui entravait la manœuvre du régulateur de l'entrée de l'air.

On évite cet inconvénient en remplaçant la couronne à trous latéraux par une autre couronne dont la paroi supérieure est constituée par une toile métallique.

Il suffit de feuilleter le catalogue d'un bon constructeur d'appareils à gaz pour laboratoires, pour se rendre compte de la multiplicité des modifications intéressantes récemment inaugurées.

129. 4° Dans les usines dépourvues de gaz, on peut carburer de l'air, en le faisant barboter dans des essences de pétrole aisément volatiles, de façon à le saturer de vapeurs combustibles. On l'utilise ensuite à la manière du gaz d'éclairage.

Il existe un bon nombre de ces carburateurs. Pour donner une idée de leur fonctionnement, nous citerons d'après M. JUPTNER DE JONSTORFF, celui de M. KOHN, de Prague.

Il consiste en un cylindre en tôle *a*, une cloche à gaz *b*, et un vase *c* destiné à recevoir l'éther de pétrole. Le cylindre extérieur a deux poignées *d* pour porter tout l'appareil; la cloche en a deux autres *e* pour pouvoir la soulever. A son pourtour, la cloche porte trois guides *l*. En *c* se trouve un tube *a* ouvert par le bas et sur lequel est l'entonnoir *b* qui sert à introduire la gazoline. Sous cet entonnoir se trouve la soupape conique *d* retenue par un ressort spirale au point *c* et dont on peut régler l'adhérence au moyen d'un écrou *e*, placé au-dessus de la spirale. Le second tube en forme de T qui se trouve dans *b* est également ouvert vers le bas, il s'applique en *g* à une ouverture de *c* et porte en *h* une soupape à clapet s'ouvrant contre *g*; *k* est un robinet à gaz placé sur *g* et muni d'une olive *m* pour recevoir un tube de caoutchouc. Les extrémités de ce robinet sont munies de toiles de laiton.

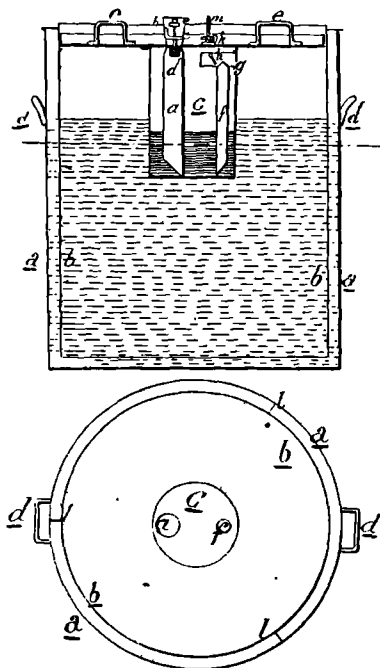


Fig. 43.
Carburateur d'air de M. Kohn.
Environ 1/25 grandeur.

On met en marche l'appareil comme il suit : d'abord, on place la cloche *b* et le vase *c* encore vide dans le cylindre *a*, on ouvre le robinet *k* et l'on abaisse légèrement la soupape *d*. A ce moment, on remplit *b* d'eau jusqu'à ce que son niveau atteigne la ligne pointillée. L'air suit le chemin *g*, *f* et sort par le robinet *k*. En abaissant la soupape *d*, on verse environ un litre de gazoline dans *c*. On ferme le robinet *k* et on laisse la soupape conique *d* se refermer. Si l'on soulève lentement la cloche *b*, à l'aide des poignées *ee*, il s'introduit de l'air; la pression extérieure abaissant la soupape *d*, l'air arrive sous la cloche par le chemin, *d*, *a*, *h*, *g*, et comme cet air doit traverser la gazoline, il prend déjà une partie des hydrocarbures. — En abandonnant les poignées la cloche descend un peu et la pression intérieure fermera immédiate-

ment les soupapes *g* et *h* de sorte qu'on n'a aucune perte de gaz ni de liquide. Si l'on a suffisamment levé la cloche, il n'y a qu'à adapter un tube de caoutchouc à l'embouchure *m* et à ouvrir le robinet *k*; la cloche (surchargée si c'est nécessaire) s'enfonce de nouveau et chasse son contenu à travers *g* (ce qui applique plus énergiquement *h*), en sorte que l'air déjà une fois carburé traverse de nouveau la gazoline et s'échappe par le robinet *k*.

L'air est donc deux fois carburé dans cet appareil et donne une flamme plus chauffante et plus éclairante.

130. Remarque. — I. On trouve dans le commerce des carburateurs munis de gazomètres dont la cloche est manœuvrée au moyen de contrepoids. — Ces carburateurs peuvent produire une quantité de gaz suffisante pour alimenter de 10 à 15 becs. Le prix de revient de un mètre cube de gaz est de 0 fr. 20.

131. 5° L'acétylène obtenu facilement par l'action de l'eau sur le carbure de calcium est déjà beaucoup employé pour l'éclairage. Comme le pouvoir calorifique de l'acétylène est à peu près le même que celui du gaz de l'éclairage et que son prix est encore supérieur à celui du gaz de la houille, son emploi pour les appareils de chauffage n'est pas encore rentré, à notre connaissance, dans la pratique des laboratoires.

C'est une réserve précieuse pour l'avenir. Quand le carbure de calcium sera mis en vente à 100 francs la tonne, le prix de revient de 1 mètre cube d'acétylène sera de 0 fr. 30, c'est-à-dire exactement le même que celui du gaz d'éclairage à Paris.

À prix égal, on n'hésitera pas à employer l'acétylène que l'on peut fabriquer soi-même aisément partout.

132. 6° Depuis longtemps, on utilise la chaleur de l'étincelle électrique produite par la bobine d'induction pour déterminer la combustion des gaz dans les eudiomètres.

Le chauffage proprement dit par l'électricité n'est pas encore appliqué dans les laboratoires d'analyses, si ce n'est pour les recherches à hautes températures pour lesquelles le four électrique de M. MOISSAN peut rendre les plus grands services.

Utilisation de la chaleur.

Quelle que soit la source qui l'a produite, la chaleur peut être utilisée de différentes façons.

133. 1° Chauffage direct. — On fait agir directement la chaleur sur la matière à chauffer ou sur les vases qui la contiennent :

Exemples : a. Chauffage d'un liquide dans une capsule de porcelaine, sur un support, au moyen d'une lampe à alcool, ou d'un brûleur à gaz.

b. Chauffage d'un creuset de fer contenant de la galène et les fondants nécessaires dans un four à vent.

Le chauffage direct permet de réaliser une bonne utilisation de la température ; l'écueil réside dans les coups de feu qui peuvent compromettre le vase employé ou faire perdre la matière. Pour tempérer cet inconvénient, on interpose une toile métallique entre le brûleur et le vase à chauffer quand ce dernier est en verre ou en porcelaine.

134. 2° Chauffage indirect. — On fait agir la chaleur sur un corps intermédiaire qui la transmet au vase contenant la matière que l'on soumet au chauffage.

Toutes les étuves sont basées sur ce principe.

On distingue :

1° Le chauffage par l'intermédiaire des plaques métalliques : plaques de fonte ou de tôle sur lesquelles on place les vases à chauffer ;

2° Le chauffage par l'intermédiaire de l'air, de l'eau, de l'huile, du sable, etc. Les bains d'eau et les bains d'huile permettent d'obtenir, sans surveillance spéciale, une température constante qui est celle du point d'ébullition de ces liquides.

A propos des opérations suivantes, nous aurons l'occasion d'examiner un certain nombre de ces appareils.

Coloration des flammes.

135. Diverses substances salines introduites dans la partie bleue de la flamme d'un brûleur Bunsen, ou dans une flamme d'alcool, produisent des colorations qui sont parfois caractéristiques ; on les observe plus facilement dans l'obscurité.

136. Exemples : Les sels de baryum colorent la flamme en vert ; les sels de sodium la colorent en jaune.

L'analyse spectrale se rattache à la coloration des flammes ; c'est l'analyse *par le prisme* des lumières émises par certains corps chauffés à haute température : elle permet la détermination qualitative des traces les plus infimes de certains corps rares, au moyen du spectroscope.

Colorimétrie.

137. On a souvent l'occasion d'utiliser, pour l'évaluation de divers corps, l'intensité de la couleur des solutions qu'ils fournissent. En principe :

1° A égalité de volume, l'intensité de la coloration est proportionnelle à la quantité du corps colorant présent ;

2° A égalité de poids de la matière colorante, l'intensité est inversement proportionnelle au volume des solutions.

Les comparaisons colorimétriques se font au moyen de tubes ou éprouvettes cylindriques dans lesquels on introduit les liquides et que l'on examine soit par transparence, soit par réflexion.

Il existe aussi des colorimètres spéciaux tels que ceux de DRUSCO, de LAURENT, etc.

Coupeellation.

138. Opération fréquemment pratiquée pour séparer les métaux dont l'affinité pour l'oxygène est différente. En principe, si l'on maintient fondus des alliages métalliques au contact de l'air, dans des vaisseaux de terre poreuse appelés *coupelles*, les métaux les plus facilement oxydables sont transformés en oxydes qui sont absorbés par la substance de la coupelle, de telle sorte que les métaux inoxydables restent seuls, fondus en un bouton que l'on peut recueillir.

Appareils employés :

139. 1° Pour contenir le métal fondu. — *Coupelles*. — Ce sont des capsules à fonds épais et à bords peu élevés, telles que le montre la



Fig. 44. — Coupelle de cendre d'os
Environ 1/3 grandeur.

figure 44. Elles sont fabriquées avec des substances poreuses et principalement avec le phosphate de chaux provenant de la calcination des os.

Composition des cendres d'os, d'après Balling.

	A	B
Phosphate de calcium	83,07	84,39
Carbonate de calcium	10,07	9,42
Phosphate de magnésium	3,98	2,15
Fluorure de calcium	3,88	4,05
Total	<u>101,00</u>	<u>100,01</u>

Tous les os conviennent pour la fabrication des coupelles : ceux de mouton et de cheval sont les meilleurs. On trouve, dans le commerce, des coupelles qui sont confectionnées avec beaucoup de soin ; leur prix est relativement élevé : aussi y a-t-il quelque avantage parfois, dans les laboratoires où l'on en consomme beaucoup, à les fabriquer soi-même. On peut suivre la marche ci-dessous d'après les indications de M. RICHE et nos propres informations.

Les os sont incinérés au four à réverbère, à température aussi basse que possible jusqu'à ce que le produit soit blanc. Le résidu est pulvérisé, tamisé, humecté avec de l'eau et mis en briquettes auxquelles on fait subir une nouvelle cuisson. Les briquettes sont cassées, triées, pulvérisées et tamisées comme ci-dessus.

La poudre obtenue est lavée par décantation dans des tonneaux pour enlever la chaux libre, puis on dessèche et on tamise encore une fois la matière pour éliminer la poussière trop fine, nuisible dans la fabrication des coupelles, qui manquent de porosité quand elles sont faites avec une poudre très fine.

La matière convenable est humectée avec le moins d'eau possible pour qu'elle puisse s'agglomérer et se façonner à la main sans mouiller cette dernière ; il faut, pour cela, mettre à peu près 6,50 p. 100 d'eau. On se trouve bien de dissoudre dans l'eau une petite quantité de potasse caustique (environ 2 p. 100).

En sorte que la composition de la pâte à coupelles serait :

Cendres d'os en poudre fine	91,50
Eau	6,50
Potasse	2,00
Total	<u>100,00</u>

Si l'on force la proportion d'alcali jusqu'à 10 p. 100, les coupelles éclatent au feu, surtout si elles ont été fortement comprimées au moule.

Le moulage se fait au moyen d'un petit appareil très simple (fig. 45) qui se compose d'une nonne *a* et d'un moine *b* en laiton bien poli. On remplit de pâte, que l'on presse avec les doigts, la cavité de la nonne,

puis on pose le moine sur le milieu du moule, on appuie et on frappe quelques coups avec un maillet de façon à faire toucher les bords plans de *a* et *b*.

Le démoulage est facile : on retire le moine en lui imprimant un mouvement circulaire, puis on renverse la nonne sur la main, et on chasse avec le pouce la coupelle qui occupait l'espace vide existant entre les deux pièces du moule. Les coupelles sont séchées à l'air. Elles présentent toujours une certaine fragilité; aussi doit-on les traiter avec ménagements. Elles doivent être blanc mat, lisses, s'égrener sans se fendre quand on les presse très peu fort, et tenir au feu sans gerçures.

Les coupelles absorbent environ leur poids de plomb. Le tableau suivant présente la corrélation existant entre le numéro et le poids des coupelles :

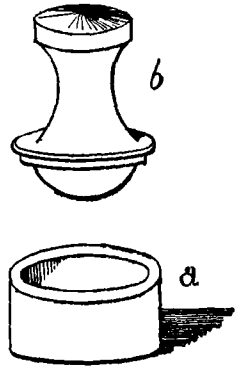


Fig. 45.
Moule à coupelles.
Environ 1/3 grandeur.

N°	Poids.
1	4 grammes
2	5 —
3	10 —
4	13 —
5	15 —
6	19 —
7	26 —
8	37 —
9	60 —
10	93 —
11	150 —
12	220 —

Nota. — Quand les coupelles ont servi à faire une coupellation, et qu'elles ont absorbé leur poids de plomb, elles sont très dures et peuvent être manipulées, surtout à froid, sans précautions spéciales.

141. 2° *Pour chauffer les coupelles et leur contenu.* — A cet effet, on emploie toujours les fours à mouffles. Il en existe un certain nombre de types, mais tous comprennent deux parties principales : *a*, le moufle, ou chambre de chauffage, dans lequel on place les coupelles. C'est un demi-cylindre en argile réfractaire dont la partie postérieure est bouchée et la partie antérieure ouverte; *b*, le foyer qui reçoit le combustible servant à chauffer le moufle. Ce foyer peut recevoir un ou plusieurs mouffles. D'ailleurs ces fours ne servent pas uniquement à faire des coupella-

tions : ils sont employés aussi pour les incinérations de toutes sortes que l'on pratique dans un laboratoire.

Nous signalerons un certain nombre de types de fours à mouffles.

142. A. *Four portatif à charbon de bois* (fig. 46).

— Ainsi que le montre le croquis, le moufle *b* est engagé dans son logement. On voit aisément, d'après la figure, que le chargement du four s'effectue par la porte *P* et que les cendres sont enlevées par la porte *P'*. Pour augmenter le tirage, que l'on règle au moyen d'un petit registre *r*, et en ouvrant plus ou moins les portes *p* et *P'*, on peut prolonger la cheminée *c* en la coiffant d'un tuyau de poêle plus ou moins long.

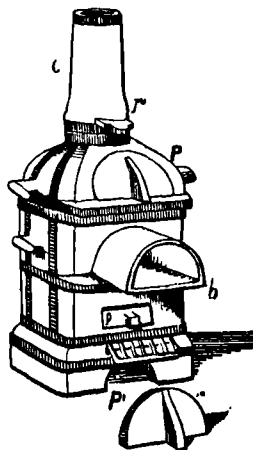


Fig. 46. — Four à moufle, portatif, chauffé au charbon de bois. Environ 1/16 grandeur.

143. B. *Four fixe, chauffé au coke, à deux mouffles*.

— (Modèle de la Monnaie de Paris, d'après M. RICHE.) C'est un four à deux mouffles dont les deux figures 47 et 48 indiquent la disposition. Dans ces fourneaux, les mouffles sont appuyés en avant sur une rainure du massif *c* et en arrière sur des briques réfractaires faisant saillie *ee*.

Devant la bouche du moufle est un large rebord en terre *c*, sur lequel on pose les portes de terre. Enfin, à l'arrière du four, vers le haut, se trouve la porte de chargement du combustible. Cette disposition est très heureuse, car de cette manière on peut charger le combustible sans faire tomber de poussière sur le rebord *c* et dans les mouffles. De même l'enlèvement des cendres et escarbilles se fait par la face postérieure du moufle. Un registre *b* placé dans la cheminée sert à régler le tirage. La grille est formée de barreaux mobiles *G*. Une tablette *d* en métal sert à poser les divers ustensiles dont on a besoin.

Le combustible employé est le coke le moins cendreux possible pour éviter l'encrassement des mouffles et barreaux de grille.

144. C. *Petit four à moufle à gaz*. — Le four le plus simple est de forme cylindrique (fig. 49). Le moufle est chauffé par le dessous au moyen de cinq brûleurs BUNSEN munis d'un couronnement qui donne une flamme en éventail.

Ce petit fourneau ne produit pas toujours une chaleur suffisante pour les coupellations, mais il est excellent pour les incinérations de toutes sortes.

145. D. *Four à moufle à gaz de Perrot* (fig. 50). — Le moufle M est placé au centre du four ; il est chauffé par sa face arrière au moyen d'un puissant jet de gaz et d'air fourni par six brûleurs fixés sur la boîte B où s'effectue l'introduction de l'air que l'on règle au moyen d'un petit registre *r*.

La flamme entoure le moufle de tous les côtés et n'arrive à la chemi-

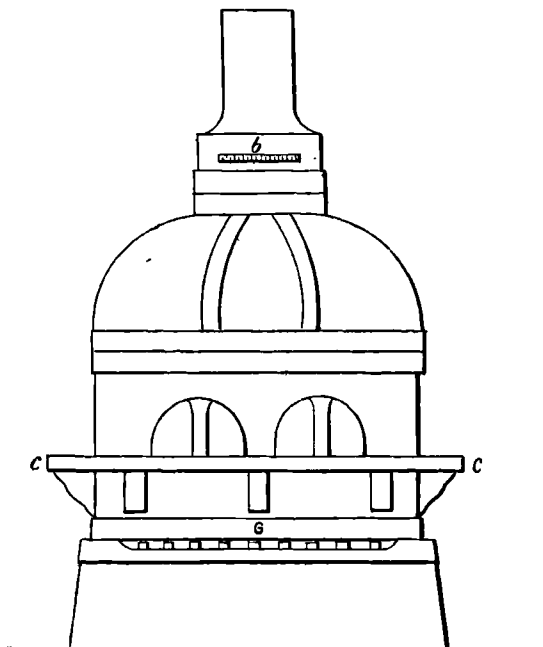


Fig. 47. — Four à moufle fixe. (Vue de face.)
Environ 1/10 grandeur.

née qu'après avoir traversé une double enveloppe qui maintient la température.

Avec une bonne pression de gaz ce four à moufle permet de faire toutes les coupellations d'argent et d'or.

146. *Accessoires*. — Pour introduire les coupelles dans le moufle et pour les retirer on emploie des *pincés longues et flexibles* (fig. 51). On fait aussi des pincés qui portent une garde en tôle d'acier pour préserver la main de la chaleur du moufle.

A mesure que l'on sort les coupelles du moufle, elles sont placées dans une main à cases (fig. 52). Cet instrument est très utile, car il permet de placer les coupelles suivant l'ordre qu'elles occupaient dans le

four, en sorte que le numéro d'ordre des compartiments qu'elles occupent dans la main suffit pour les distinguer sûrement.

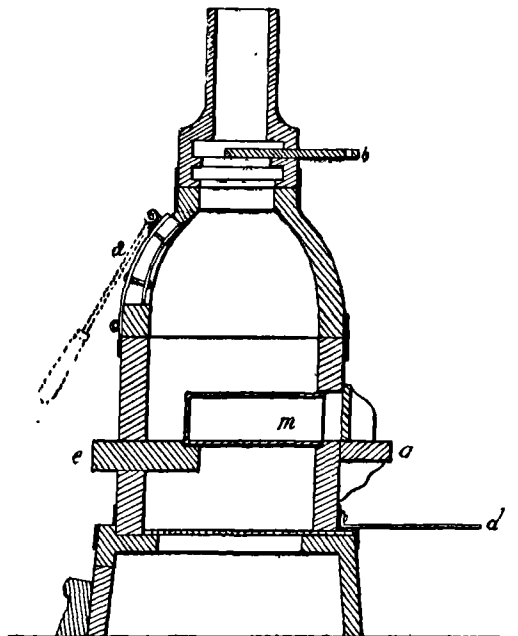


Fig. 48. — Four à moufle fixe. (Coupe.)
Environ 1/10 grandeur.

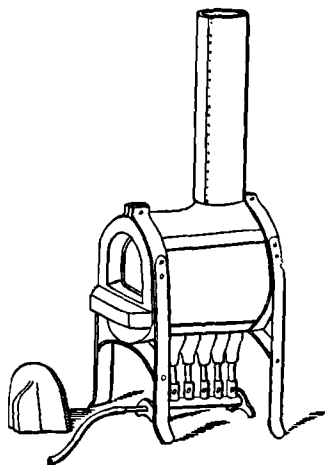


Fig. 49. — Four à moufle ordinaire chauffé au gaz.
Environ 1/10 grandeur.

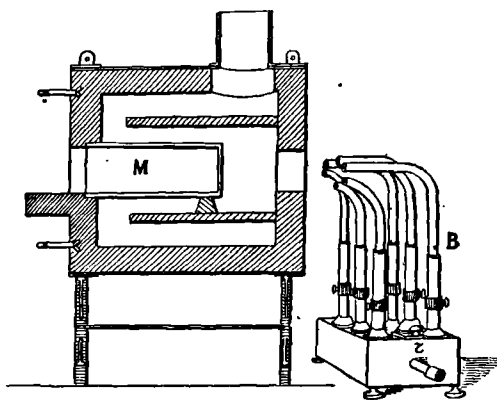


Fig. 50. — Four à moufle de Perrot chauffé au gaz.
Environ 1/10 grandeur.

On détache les boutons avec une pince à mâchoires plates entre

lesquelles on les serre pour les brosser afin d'enlever les fragments de coupelle ou d'oxyde qui pourraient adhérer à la partie inférieure.



Fig. 51. — Pincettes à coupelles.
Environ 1/10 grandeur.



Fig. 52. — Main à cases.
Environ 1/5 grandeur.

La brosse qui convient pour cet usage est constituée par un petit paquet de crins durs et serrés.

Décantation.

147. Opération très simple qui a pour objet la séparation d'un liquide d'avec un produit insoluble, en faisant couler le liquide sans entraîner le corps solide.

Pour opérer une bonne décantation il est toujours bon de laisser le corps solide, plus dense, se rassembler et prendre un peu de consistance au fond du vase à bec qui contient le mélange ; on incline alors doucement le vase de façon à faire écouler le liquide par le bec sans bouleverser le dépôt.

On se trouvera également bien d'incliner le récipient, pendant que le corps se dépose, de façon à le placer dans la position qu'il devra occuper quand on fera écouler la liqueur.

Tous les vases peuvent permettre d'opérer une décantation ; cependant les plus commodes pour ce travail sont les capsules, les vases à précipités, les fioles coniques, à l'exclusion des ballons surtout quand ils sont presque pleins.

Désagrégation.

148. C'est une opération qui a pour but de transformer une substance par l'action combinée de la chaleur et des réactifs appropriés, en vue de séparer un ou plusieurs des éléments qu'elle renferme.

La désagrégation comporte le plus souvent la fusion de la matière.

Exemple : Attaque du fer chromé par le peroxyde de sodium.

Parfois cependant les corps à analyser et les réactifs ajoutés n'atteignent pas la fusion ni même le ramollissement.

Exemple : Attaque de l'argile réfractaire par les carbonates de chaux et de baryte et le chlorure d'ammonium pour doser les alcalis d'après le procédé *Lawrence Smith*.

D'autres fois encore on opère par voie humide à une faible température.

Exemple : Attaque du sulfate de baryte par les carbonates alcalins.

D'une façon générale les attaques par fusion sont les plus rapides.

Les appareils employés pour la désagrégation sont les mêmes que ceux qui servent à la fusion, à la calcination, etc., dont il a été déjà question ou dont on s'occupera plus loin.

Dessiccation.

149. *Objet.* — Expulser l'eau que contient une substance de façon à obtenir celle-ci à l'état parfaitement sec.

On peut expulser l'eau sans s'occuper de la proportion que la matière en renfermait ; c'est la dessiccation simple que l'on pratique pour les précipités qui doivent être pesés ou calcinés. On peut aussi tenir compte de la quantité d'eau éliminée. On réalise ainsi le dosage de l'humidité que l'on fait de deux façons différentes :

1° Par différence, c'est-à-dire en prenant un poids connu de matière humide, la desséchant à l'étuve et pesant de nouveau après dessiccation. On calcule le poids de l'humidité par différence ;

2° Directement, c'est-à-dire en recueillant et pesant l'eau expulsée au moyen de divers appareils dont il sera question dans le cours de cet ouvrage.

150. *Appareils employés pour effectuer la dessiccation.* — En général, la dessiccation doit être effectuée à la température de 100° C, parfois on pousse à 110° C pour les substances que ce petit excédent de chaleur ne peut décomposer. La substance à dessécher est placée dans des vases de forme plate, tels que capsules de verre ou de porcelaine, verres de montre, cristallisoirs, etc., qui sont eux-mêmes introduits dans les étuves où s'effectue la dessiccation.

Étuves à eau ou à huile.

151. 1° *Étuve de Gay-Lussac* (fig. 53). — Elle est en cuivre rouge brasée, la cavité intérieure est divisée en deux compartiments par une

tablette. L'eau est introduite entre la double paroi par l'une des tubulures supérieures.

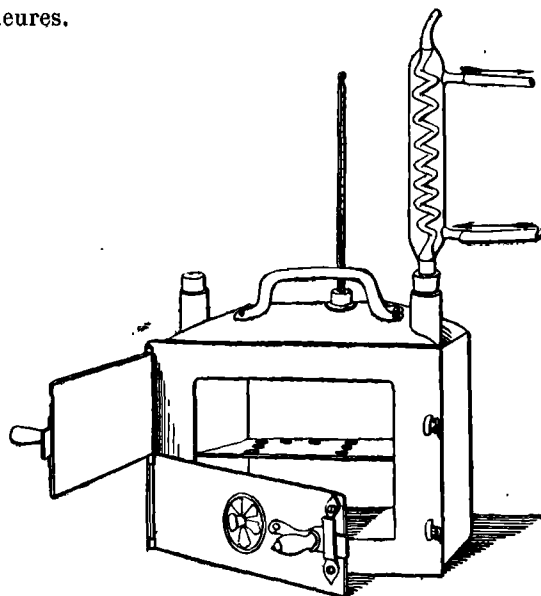


Fig. 53. — Étuve de Gay-Lussac avec réfrigérant et thermomètre.
Environ 1/7 grandeur.

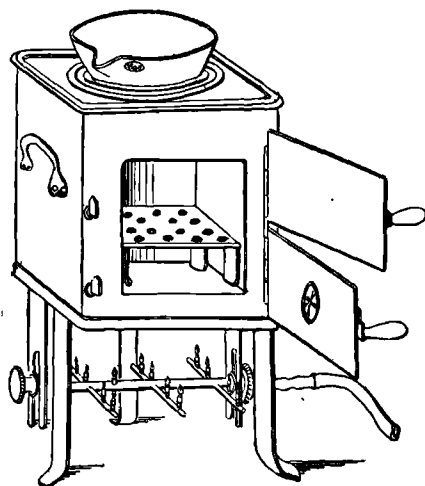


Fig. 54. — Étuve à bain-marie.
Environ 1/10 grandeur.

On chauffe cette étuve en la plaçant sur un foyer convenable (afin de porter l'eau à l'ébullition) tel que four à charbon de bois, fourneau à

gaz, etc. Comme l'eau s'évapore rapidement il est prudent d'adapter, sur l'une des tubulures, un réfrigérant à serpentin ou autre, de façon à condenser l'eau à mesure qu'elle s'évapore ; de cette façon, l'étuve ne demande aucune surveillance.

Quand on dispose du gaz, il est préférable d'adopter le modèle suivant qui est une modification ingénieuse de l'étuve de GAY-LUSSAC (fig. 54). On chauffe avec une rampe de gaz dont on peut faire varier la hauteur en la faisant coulisser dans une glissière. La paroi supérieure de la cuve à eau est percée d'un trou circulaire sur lequel s'emboîtent des rondelles qui permettent de chauffer des capsules, ballons, etc., au bain de vapeur. Comme étuve à eau, cet appareil serait parfait à notre sens, s'il était muni d'un tube à niveau constant pour l'alimentation automatique.

152. Remarque. — Dans les étuves que l'on vient de décrire, il suffit de remplacer l'eau par de l'huile pour obtenir une température plus élevée, difficile à maintenir constante aux environs de 400° C quand on chauffe au charbon de bois, mais que l'on règle facilement quand on chauffe au moyen du gaz, comme nous le verrons un peu plus loin.

Étuves à chauffage direct.

153. Dans ce genre d'étuves, la chaleur du foyer agit sur les parois pleines de l'appareil qui échauffent l'air par contact, aussi les appelle-t-on quelquefois *étuves à air chaud*. Il est très difficile de réaliser une étuve de cette sorte chauffée par le charbon, car le réglage de la température serait tout à fait illusoire. Mais depuis que le gaz de l'éclairage est appliqué au chauffage de ces appareils, on en a réalisé qui sont à la fois élégants et pratiques. Nous nous contenterons de citer l'étuve de WIESNEGG (fig. 55). La caisse est en fonte émaillée à l'intérieur de façon à soustraire le métal à l'action corrosive des vapeurs acides. L'appareil comporte, en outre, comme le représente le croquis :

Une rampe à gaz mobile dans une glissière ;

Une porte vitrée munie d'une petite ventouse pour assurer la circulation de l'air ;

Des tablettes intérieures perforées ;

Une cheminée cylindrique.

On règle approximativement le chauffage en faisant varier l'intensité de la flamme du gaz. Mais, quand il s'agit d'obtenir une température absolument constante, il faut recourir aux régulateurs que l'on met à la place du thermomètre de l'étuve. Nous décrirons complètement le régu-

lateur de M. ETIENNE construit par M. BERLEMONT. Cet appareil peu coûteux est d'un maniement facile¹.

Ce régulateur qui ne comporte aucune membrane de caoutchouc susceptible de s'altérer à la longue, permet de régler avec un écart maximum de 3 degrés dans les hautes températures et peut se cons-

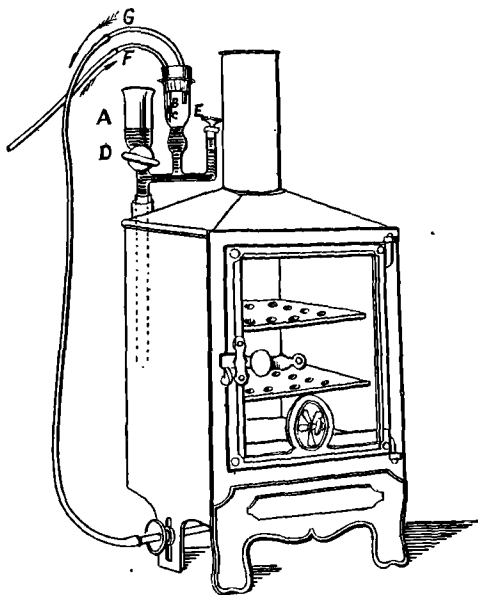


Fig. 55. — Étuve à air chaud munie d'un régulateur de température de M. Berlemont.

Environ 1/10 grandeur.

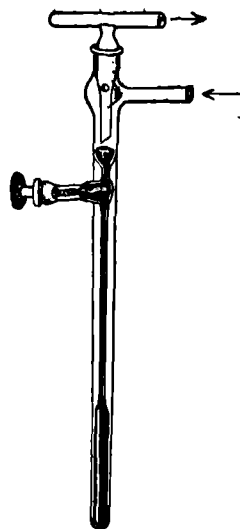


Fig. 56. — Régulateur de température de Chancel.

Environ 1/4 grandeur.

truire de toutes dimensions, ce qui permet de l'adapter aux divers modèles d'étuves.

Le fonctionnement en est très simple.

Le réservoir A étant rempli de mercure (fig. 55), on ferme le robinet D et l'on allume les brûleurs de l'étuve ; quand la pointe du tube en C est obstruée par le mercure, l'on rouvre le robinet D, et lorsque l'on est près d'atteindre la température désirée (10 ou 15° au-dessous) l'on ferme de nouveau le robinet D, et l'on termine le réglage à l'aide de la vis E.

Le trou de veilleuse B se règle au moyen d'une bague en caoutchouc ;

¹ Le régulateur de M. Chancel est également très simple, et il n'exige, pour son fonctionnement, qu'une faible quantité de mercure. Le croquis que nous en donnons (fig. 56) est suffisamment compréhensible pour éviter toute explication.

on doit laisser passer juste le gaz nécessaire pour empêcher le brûleur de s'éteindre.

L'appareil une fois réglé peut fonctionner régulièrement pendant un temps indéterminé, même si l'on éteint l'étuve : il reprend automatiquement la température précédente lorsque l'on rallume.

Il a été construit également un modèle pour les basses températures, qui permet de régler vers 32° à 2 dixièmes de degré ; ce modèle peut fonctionner au bain-marie.

Il se règle par une vis, et fonctionne par l'action de l'alcool sur le mercure ; sa forme pouvant varier suivant le modèle de l'étuve que l'on emploie, il peut être adapté entièrement à l'intérieur de l'étuve.

154. Remarques. — Quand on a desséché une matière et qu'on se propose de la peser, il faut la préserver du contact de l'air humide ; sinon, elle reprendrait une partie de l'eau qu'elle a perdue pendant la dessiccation. Pour cela on la place, avec son contenant si c'est possible, dans un exsiccateur. Celui

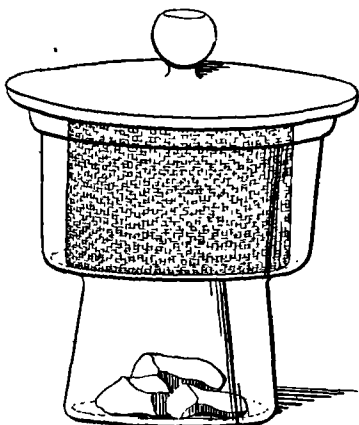


Fig. 57. — Exsiccateur de Scheibler.
Environ 1/3 grandeur.

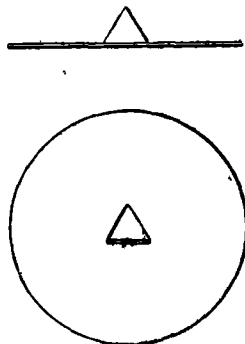


Fig. 58. — Rondelle de Clinquant
pour l'exsiccateur.
Environ 1/3 grandeur.

de SCHEIBLER est très commode (fig. 57) ; c'est un vase à deux compartiments. Dans celui du bas on place du chlorure de calcium en morceaux, et dans celui du haut se trouve un petit panier en fils de cuivre dans lequel on place les capsules ou creusets contenant la matière à peser. On l'y maintient jusqu'à complet refroidissement¹.

Quand on a besoin de placer un grand nombre de petites capsules par

¹ On ne doit jamais peser un corps qui n'a pas pris la température ambiante ; en effet, s'il est encore chaud il développe autour de lui un courant d'air chaud ascendant qui produit une poussée sur le bras du fléau correspondant au plateau qui contient le corps et on trouve un poids trop faible.

exemple dans le panier d'un exsiccateur, un pose sur la rangée inférieure une petite rondelle de clinquant portant une petite languette en son centre (fig. 58) pour faciliter l'enlèvement. Sur cette rondelle on place une deuxième rangée de capsules, etc.

Détermination de la densité des corps¹.

155. Définition. — La densité relative ou poids spécifique d'un corps solide ou liquide est le rapport du poids d'un volume quelconque de ce corps supposé à 0° au poids d'un volume égal d'eau distillée; celle-ci étant à 4° au-dessus de 0. Le poids spécifique des corps exprimant ainsi combien ils pèsent par rapport à l'eau, il en résulte que le poids spécifique de ce liquide est pris pour unité.

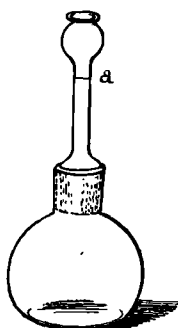


Fig. 59.

Flacon à densité.
Environ 1/3 grandeur.

156. Détermination de la densité des corps solides.

1° Au moyen de la balance hydrostatique, en pesant le corps à l'air et ensuite dans l'eau; le poids dans l'air P divisé par la perte de poids subie par suite de l'immersion dans l'eau p représente la densité du solide : $D = \frac{P}{p}$

2° Au moyen de l'aréomètre de Nicholson.

3° Par la méthode du flacon imaginée par КЛАПРОТН. Cette méthode est la meilleure quand on ne dispose pas de l'appareil spécial dont il sera question un peu plus loin. On pèse exactement le corps sur le plateau d'une balance et on note ce poids P . D'autre part on a pesé un petit flacon rempli d'eau jusqu'à un trait de jauge a (fig. 59). On note le poids F , puis on introduit le corps soumis à la détermination dans le flacon. Il s'en échappe une quantité d'eau dont le volume est exactement égal à celui du solide. On affleure de nouveau en a et on pèse; on obtient le poids P' . En sorte que $P + F - P' = p$ représente le poids d'un volume d'eau égal à celui du corps. Comme on a déterminé le poids du corps P , on obtient la densité par la formule $D = \frac{P}{p}$

¹ Voir *Agenda du Chimiste* pour 1896, pages 46 à 50, où l'on trouvera une étude pratique très complète sur cette question.

157. Détermination de la densité des liquides.

1° Au moyen de la balance hydrostatique.

2° Par la méthode du flacon.

3° Par les aréomètres et densimètres.

Ce dernier procédé est de beaucoup le plus simple.

Les aréomètres ou densimètres à poids constant sont constitués par un flotteur de verre formé d'une tige à la partie inférieure de laquelle est soudée une boule remplie d'air et au-dessous de celle-ci une boule plus petite pleine de mercure qui sert de lest (fig. 60).

Les aréomètres sont gradués d'une façon arbitraire indiquée tout d'abord par Baumé. Quand on les plonge dans un liquide, leur point d'affleurement indique le degré de concentration de ce liquide. Pour en déduire la densité il faut procéder à des calculs ou posséder des tables spéciales pour opérer la transformation. Aussi devrait-on exclure les aréomètres et les remplacer par des densimètres qui sont des aréomètres gradués de manière à faire connaître la densité relative des liquides d'après le degré dont ils s'y enfoncent.

Le point d'affleurement indique à première vue la densité.

On construit des densimètres pour les liquides plus lourds que l'eau, et d'autres pour les liquides plus légers que l'eau. Les densimètres sont gradués pour prendre la densité à la température de 15° C.

158. Densité des corps gazeux.

Opération très délicate que l'on ne peut guère songer à effectuer avec toute l'exactitude nécessaire dans les laboratoires métallurgiques. D'ailleurs le travail courant ne comporte pas de telles déterminations. On prend la densité des gaz au moyen des grands ballons de verre équilibrés de Regnault, ou encore en se basant sur les lois d'écoulement des gaz à travers un orifice percé en parois minces. Dans ces conditions la vitesse d'écoulement est en raison inverse des racines carrées des densités des gaz considérés (BUNSEN).

159. Remarque. — Tous les appareils ci-dessus désignés peuvent être remplacés d'une façon très avantageuse par un seul et même instrument qui nous a donné toute satisfaction ; c'est la balance aréothermique du docteur F. MOHR, dont nous allons donner le dessin ainsi que le mode d'emploi pour la détermination des densités des liquides plus légers et plus lourds que l'eau et des corps solides.

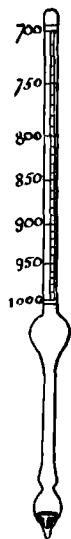


Fig. 60. — Densimètre pour liquides plus légers que l'eau, Environ 1/3 grandeur.

Cette balance permet de déterminer jusqu'à la quatrième décimale les poids spécifiques (densités) des liquides (alcools, essences, éthers, glycérines, huiles, solutions acides ou alcalines, jus sucrés, etc.) et des corps solides plus lourds ou plus légers que l'eau, avec autant d'exactitude que par la

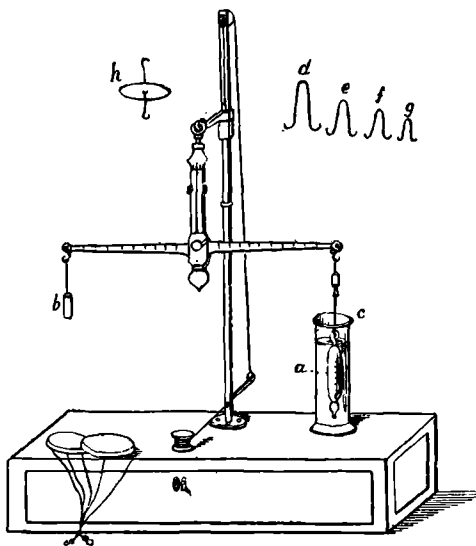


Fig. 61. — Balance aréothermique de Mohr.
Environ 1/6 grandeur.

méthode du flacon et avec la rapidité des aréomètres, densimètres, etc., en n'employant qu'une petite quantité de liquide : environ 60 centimètres cubes.

La figure 61 représente les divers éléments dont l'appareil se compose, savoir :

1° Le fléau à bras égaux dont l'un, celui de droite, est divisé en 10 parties égales, entaillées dans le métal, afin de recevoir les poids cavaliers *d, e, f, g*. Ce fléau peut être élevé ou abaissé au moyen d'un système de poulies, le long d'une colonne fixée sur la boîte à tiroir en acajou, servant à l'emballage de la balance ;

2° Un flotteur en verre *a* suspendu à un fil de platine et contenant un thermomètre soudé à l'intérieur ;

3° Un poids cylindrique à crochet *b*, en laiton, servant de tare au flotteur thermométrique, pesé dans l'air ambiant ;

4° Une petite éprouvette à pied en verre *c* de 60 centimètres cubes environ ;

5° Une série en double de poids cavaliers *d, e, f, g*, destinés à être placés dans les entailles du fléau.

Le cavalier *d* est égal au poids de l'eau distillée, à la température de 15° centigrades, déplacée par le flotteur.

$$- \quad e = \frac{1}{10} \text{ de } d ;$$

$$- \quad f = \frac{1}{10} \text{ de } e \text{ ou } \frac{1}{100} \text{ de } d ;$$

$$- \quad g = \frac{1}{10} \text{ de } f \text{ ou } \frac{1}{100} \text{ de } e \text{ ou } \frac{1}{1000} \text{ de } d.$$

6° Un petit plateau en laiton *h* avec deux crochets pour prendre les densités des solides ;

7° Une paire de plateaux avec fils de soie et de crochets pour transformer l'appareil en balance ordinaire ;

8° Accessoires divers : plateau en caoutchouc durci pour mettre sous l'éprouvette en verre, pince à poids, etc.

160. Vérification de la balance. — La balance étant montée comme dans la figure ci-dessus, le flotteur thermométrique *a* suspendu à droite, et à gauche sa tare *b*, l'équilibre doit être parfait. Mais, si l'on plonge le flotteur dans de l'eau distillée à 15° C, en faisant usage de la petite éprouvette en verre *c*, l'équilibre est de suite rompu. Pour le rétablir, il suffit d'accrocher un des poids cavaliers *d* au crochet placé à l'extrémité droite du fléau et qui soutient le flotteur; donc, le cavalier *d* est égal au poids de l'eau déplacée par le flotteur.

161. Densité d'un liquide plus léger que l'eau. — On verse le liquide à peser dans l'éprouvette *c*, on y plonge entièrement le flotteur, puis on place le grand cavalier *d* dans l'une des entailles du bras droit du fléau subdivisé, afin de rétablir l'équilibre. Mais si cet équilibre n'est possible qu'entre deux des entailles marquées 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 (admettons que ce soit entre 8 et 9) on place ce grand cavalier *d* à un chiffre voisin plus bas (soit 8) et l'on cherche à rétablir l'équilibre au moyen du cavalier *e* (soit entre 5 et 6 donc 5). Dans ce cas, le cavalier *d* donne la première décimale 8 et le cavalier *e* la seconde 5 (soit 0,85).

Si l'équilibre n'est pas encore rétabli on essaie avec le cavalier *f* qui se place entre 4 et 5 (soit 4 la troisième décimale); et enfin le cavalier *g* rétablit l'équilibre en se plaçant entre 3 et 4 (soit 3 la quatrième décimale). Nous avons alors la densité 0,8543.

S'il arrive que deux cavaliers se placent dans la même entaille, on accroche le plus petit à l'un des crochets inférieurs du plus grand. Exemple : le cavalier *d* a été placé au n° 7, *e* et *f* au n° 6 et *g* au n° 2, on aura la densité 0,7662.

162. Densité d'un liquide plus lourd que l'eau. — Dans ce cas, l'on suspend l'un des grands cavaliers *d* au crochet placé à l'extrémité droite du fléau, lequel soutient le flotteur. Pour les décimales, on opère comme précédemment. Exemple : le premier cavalier *d* représente le poids de l'eau distillée déplacée par le flotteur, soit l'unité 1; le second cavalier *d* ayant été placé au n° 3 donnera la première décimale (soit 1,3), *e* placé au n° 5, et *f* au n° 6 et *g* au n° 8, on aura la densité 1.3568.

163. Densité d'un corps solide. — On suspend au crochet du bras droit du fléau le petit plateau à deux crochets *h* et au bras gauche un des plateaux à fils de soie. L'appareil se trouve alors transformé en balance hydrostatique. On fixe le corps solide à l'aide d'un fil métallique au crochet inférieur du petit plateau *h*, et l'on pèse dans l'air, en ayant soin de mettre un fil de même poids sur le plateau de gauche; on aura alors le poids *P*; puis on plonge le corps dans l'eau distillée contenue dans l'éprouvette *c*. Les poids qu'il faudra mettre sur le petit plateau *h* pour rétablir l'équilibre représenteront le poids du volume d'eau distillée déplacée par le corps, soit le poids *P'*. On en déduira la densité par la formule $D = \frac{P}{P'}$.

164. Flotteurs thermométriques. — Ces flotteurs sont identiques pour toutes les balances et concordent avec les poids existants; leur poids est de 10 grammes, y compris le fil de platine et la petite masse de laiton à crochet.

L'eau distillée à 15° C, déplacée par ce flotteur, pèse 5 grammes, et comme le cavalier d représente ce poids nous avons :

Cavalier $d = 5$ grammes ;

$$- e = \frac{1}{10} \text{ de } d = 0^{\text{sr}},5 ;$$

$$- f = \frac{1}{10} \text{ de } e = 0^{\text{sr}},05 ;$$

$$- g = \frac{1}{10} \text{ de } f = 0^{\text{sr}},005.$$

La vérification du flotteur est donc très facile, soit avec les cavaliers, soit avec les poids ordinaires.

165. Densimètreur Universel — F. REPITON (fig. 62). — Cet appareil, destiné à déterminer très rapidement le poids spécifique des corps pulvérisés, se compose de :

Un matras ovoïde allongé d'une contenance de 25 à 50 centimètres, affleurant le trait O marqué sur la tige du col du matras. Cette tige-col est divisée par $1/10$ de centimètre cube jusqu'à 25 centimètres cubes. Un support en bois, construit spécialement, permet de maintenir l'appareil rigide et fixe.

Méthode opératoire. — On pèse sur une balance de précision et très exactement, 10, 20, 50 grammes de matière, suivant sa densité, et on la fait tomber dans l'appareil, préalablement rempli jusqu'au trait O d'un liquide dans lequel le corps ne soit pas soluble.

Le choix du liquide varie suivant la nature des corps et on ne peut le déterminer à l'avance.

Laisser déposer dix minutes en ayant soin de boucher l'ouverture du col du densimètreur. Lire très exactement la graduation de l'échelle et noter ce chiffre. Admettons que l'on trouve 4,5 centimètres cubes ; ces 4,5 centimètres cubes indiquent le volume de la matière introduite dans le matras et pour avoir la densité il suffira de *diviser le poids*

employé par 4,5 centimètres cubes.

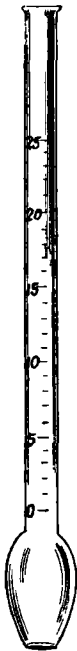


Fig. 62. — Densimètreur Repiton.
Environ $1/4$ grandeur.

Détermination du poids des corps.

166. Balances et accessoires. — De toutes les opérations que le chimiste doit effectuer la pesée est sans contredit la plus importante.

De l'exactitude des pesées dépend en grande partie la valeur des dosages.

Nous examinerons successivement le genre et la sensibilité des balances qui peuvent trouver place dans un laboratoire d'analyses métallurgiques en consacrant un paragraphe aux accessoires des balances.

167. 1° Une balance Roberval pouvant peser deux kilogrammes avec

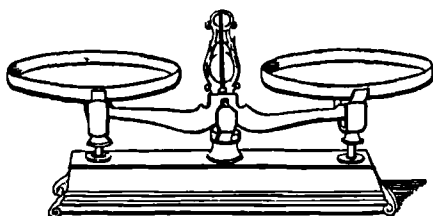


Fig. 63. — Balance Roberval.
Environ 1/3 grandeur.

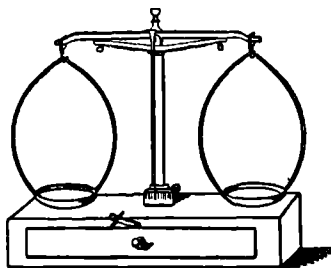


Fig. 64. — Trébuchet.
Environ 1/8 grandeur.

une sensibilité de 0,050 à 0,100. Cet instrument est précieux pour peser les prises d'essais d'humidité quand on opère sur un kilogramme ; les

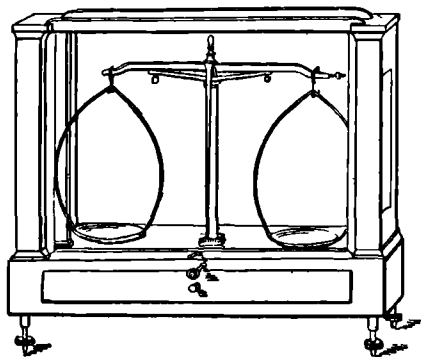


Fig. 65. — Balance d'analyse sensible au demi-milligramme.
Environ 1/8 grandeur.

réactifs de la voie sèche et ceux de la voie humide que l'on veut mettre en solution etc. (fig. 63).

168. 2° Un trébuchet monté sur socle, pesant cent grammes à 0,010 près, sur lequel on fera toutes les pesées assez précises de matière à analyser, de réactifs, de culots métalliques, etc. (fig. 64).

169. 3° Une balance d'analyse placée dans une cage de verre pouvant

peser 100 grammes à 0,001 près. C'est la balance dont on se servira

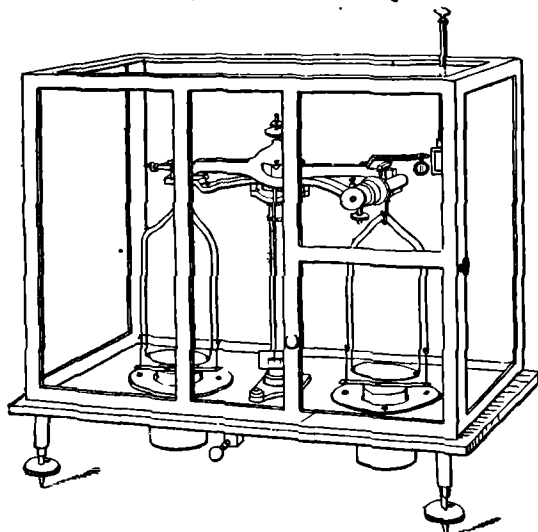


Fig. 66. — Balance aperiodique de M. Curie.
Environ 1/7 grandeur.

journallement pour peser les prises de matière à analyser, les précipités etc. (fig. 65).

170. 4° Deux balances de haute précision. — Savoir :

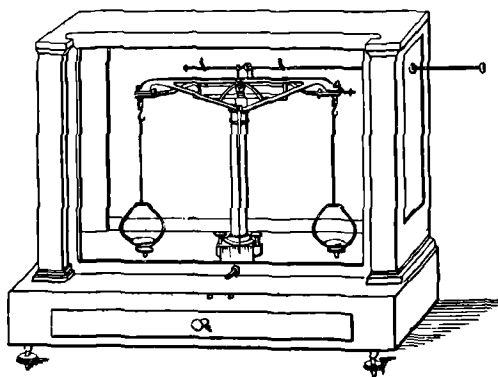


Fig. 67. — Balance d'essayeur.
Environ 1/8 grandeur.

A. Une balance forte, capable de peser 100 grammes à 1/10 de milligramme avec fléau à cavalier.

On adoptera de préférence la balance aperiodique de M. CURIE au

moyen de laquelle on apprécie les derniers poids, depuis 0 gr. 100 en mesurant l'intensité de l'oscillation du fléau (fig. 66)¹.

B. Une balance d'essayeur pouvant peser 2 grammes, à 1/20 de milligramme près, destinée à peser les boutons d'argent et les cornets ou la poudre d'or provenant des essais des matières précieuses; il est évident que la pesée des fractions du centigramme est effectuée dans ces balances au moyen du cavalier (fig. 67).

171. Observations. — Nous n'examinerons pas ici les conditions de justesse² et de sensibilité d'une balance; on trouvera ces indications dans tous les ouvrages de physique et de chimie analytique générale. On présentera seulement quelques observations pratiques :

Les balances doivent être posées horizontalement; on obtient cette position par l'emploi des vis calantes et on vérifie l'horizontalité au moyen d'un niveau d'eau faisant corps avec la balance ou posé sur le socle de la cage.

Les balances demandent à être soignées et conduites avec beaucoup de ménagements. Il faut les tenir le plus possible à l'abri des vapeurs acides produites par le laboratoire, et de l'humidité. On n'ouvrira les portes des balances que pendant le temps nécessaire pour faire les pesées. A l'intérieur de la cage de la balance on dispose deux petits appareils en verre (fig. 68) à deux compartiments réunis par une partie étranglée. On place la substance hygroscopique ou alcaline en morceaux dans le compartiment supérieur. La matière prend de l'humidité et tombe en déliquescence, le liquide formé se rassemble dans le compartiment inférieur.

Un de ces appareils contient du chlorure de calcium et l'autre de la potasse caustique.

Quant à la balance elle-même, il ne faut jamais la tenir sous charge inutilement.



Fig. 68. — Vase à chlorure de calcium.

Environ 1/2 grandeur.

¹ M. SERRIN a imaginé une balance à chaîne qui permet d'effectuer très rapidement des pesées exactes. Voir *Revue de Chimie analytique*, 21 janvier 1897, p. 25 à 27.

² Par la double pesée de Borda, il est toujours facile d'obtenir une pesée parfaitement exacte même avec une balance qui n'est pas très juste. Pour cela on équilibre le corps à peser avec une tare; puis, on remplace le corps par des poids marqués. Pour peser un poids donné d'une matière on place le poids sur le plateau; on équilibre dans le plateau opposé avec une tare, puis on enlève le poids et on ajoute la matière à peser jusqu'à équilibre avec la tare.

Éviter absolument de mettre ou enlever des poids pendant que le fléau est libre et repose par son couteau sur le plan d'agate.

La pesée elle-même comporte certaines précautions qui font gagner du temps et permettent d'éviter les erreurs :

1° Faire la pesée d'une façon rationnelle, c'est-à-dire en essayant successivement tous les poids par ordre de grandeur.

2° Compter deux fois les poids. D'abord d'après les manquants de la boîte, ensuite en retirant les poids qui sont sur le plateau pour les remettre dans la boîte.

Nota. — La balance de M. MENDELEEF porte un plateau sur lequel sont ménagés les emplacements des poids, que l'on place sur le plateau dans le même ordre que dans la boîte ; le contrôle des poids ajoutés est grandement facilité par cette modification ingénieuse.

172. Accessoires. — *Bottes de poids.* — Les séries de poids sont proportionnées à la force de la balance qu'elles desservent. On distingue :

173. Les poids ordinaires de 1 kilogramme à 0 gr. 100 pour les balances de Roberval. Poids en bronze ou en cuivre, fourrés de plomb ; les subdivisions du gramme sont de petites feuilles carrées en cuivre avec un bord ou un côté relevés.

174. Les poids de précision. — Les multiples du gramme sont en cuivre poli, de forme cylindrique, avec un petit bouton qui permet de les prendre avec des pinces. Les subdivisions du gramme sont en feuilles d'aluminium, de forme carrée avec un côté relevé formant un rebord par lequel on saisit les poids avec les pinces. Quand on pèse avec une balance sans cavalier, il est très avantageux de prendre les poids de 5, 2 et 1 milligramme en fil d'aluminium. Le poids de 5 milligrammes est un pentagone dont chaque côté représente 1 milligramme, le poids de 2 milligrammes forme un angle droit dont chacun des côtés est 1 milligramme. De cette manière on évite toute erreur de lecture, car il est parfois très difficile de distinguer les inscriptions gravées sur les petites lames d'aluminium ou de platine.

Les poids de haute précision sont en cuivre platiné ou doré. Généralement, on n'emploie pas les subdivisions du centigramme, car on apprécie ces unités de poids au moyen du micromètre de la balance aperiodique, de la chaîne de M. Serrin ou du cavalier de la balance pour essais d'argent et d'or.

Néanmoins comme les boîtes de poids comportent ces subdivisions, il

est bon de demander les poids de 2 et 1 milligramme en fil d'aluminium.

Il est indispensable de vérifier l'exactitude relative des poids d'une même boîte en les essayant les uns par les autres : les deux poids de 10 grammes devront peser exactement autant que celui de 20 grammes ; toutes les subdivisions du gramme devront faire exactement équilibre au gramme, etc. Les boîtes comprennent des pinces de cuivre ou de maillechort, on en fait à bout d'ivoire qui sont très recommandables parce qu'elles serrent les poids sans les user.

Comme accessoires des balances, nous citerons encore les petits plateaux tarés que l'on fait en platine, en aluminium, en clinquant, en papier glacé, etc., suivant la précision que l'on veut obtenir dans les pesées. On prend parfois aussi des verres de montre dont on égalise le poids en usant le plus lourd à la meule et au tiers-point. Pour la pesée des tubes dans la position horizontale ou verticale, on construit des petits supports très légers en cuivre.

Pour obtenir une tare peu volumineuse et peu altérable à l'air on prend la cendrée de plomb que l'on place dans un verre de montre ou dans de petits cristallisoirs rodés et très légers.

Un bon pinceau de blaireau est très utile pour balayer les petits grains de poussière qui peuvent s'être déposés sur le fléau ou sur les plateaux de la balance.

Détermination de la température des corps.

175. Pour déterminer la température des corps, on emploie les thermomètres et les pyromètres. Les premiers de ces appareils servent généralement pour la détermination des températures inférieures à 360° ; on recourt aux pyromètres pour l'appréciation des températures supérieures à 360°.

On ne s'arrêtera pas à décrire ces instruments qui relèvent de la physique. Disons seulement que le pyromètre électrique de M. Le Chatelier permet la détermination des températures élevées avec une très grande exactitude.

Dans les laboratoires d'analyses métallurgiques, il sera bon d'avoir deux ou trois thermomètres à alcool, d'un prix peu élevé pour mesurer les basses températures jusqu'à 60°.

Quelques thermomètres à mercure, allant de — 20 à 360° serviront à la plupart des mesures.

Pour les déterminations calorimétriques, il faut employer des ther-

momètres excessivement sensibles ; on donnera sur ces thermomètres les indications nécessaires à propos des essais de la houille par le calorimètre. Quand un thermomètre doit rester à poste fixe pour indiquer une température déterminée, comme ceux des bains-marie, des bains de sable, etc., on peut les faire construire spécialement dans ce but avec une graduation de 10 en 10° par exemple. En outre, de tels instruments sont très suffisants et peu coûteux.

176. Indications pratiques. — Il arrive souvent, quand on reçoit un thermomètre, que la colonne de mercure est divisée, ou bien encore que quelques gouttes de mercure se logent dans le petit réservoir du sommet de la tige. L'instrument n'est nullement défectueux pour cela puisqu'il est impossible d'éviter cet inconvénient auquel on remédie de la manière suivante :

Ou en frappant légèrement sur une table, par saccades, le thermomètre retourné, et avec précaution afin de ne pas le casser ;

Ou en chauffant avec beaucoup d'attention le réservoir supérieur pour refouler le mercure dans la cuvette ;

Ou bien encore en faisant tourner comme une fronde le thermomètre attaché par l'anneau à une forte ficelle. Ce dernier procédé est le meilleur, il nous a toujours parfaitement réussi.

Il est nécessaire de signaler que le déplacement du zéro a lieu spontanément dans tous les thermomètres, malgré les soins que peuvent avoir les constructeurs de préparer ces instruments très longtemps d'avance, et de les éprouver souvent par de brusques changements de température. Cet inconvénient étant inévitable, il y a lieu de corriger le thermomètre en le plongeant à plusieurs reprises dans de la glace concassée, pendant un quart d'heure environ ; on constate les écarts du zéro, qui doivent être mentionnés dans la correction des températures.

Dissolution.

177. Définition. — Opération qui a pour but d'incorporer un corps solide à un liquide sans modifier ou en modifiant plus ou moins la composition des corps mis en présence.

Les dissolvants les plus employés dans le cas qui nous occupe sont l'eau, les acides, les alcalis, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, etc

La dissolution peut être effectuée à froid ou à chaud.

178. Dissolution à froid. — Quand il s'agit de mettre en dissolution

dans l'eau ou dans l'alcool des produits qui doivent servir de réactifs, on n'emploie aucun appareil spécial. Généralement on introduit le sel grossièrement pulvérisé dans le flacon qui doit contenir la dissolution, on ajoute le dissolvant et on agite pour favoriser la dissolution.

179. Dissolution à chaud. — Dans cette catégorie d'opérations rentrent les attaques des matières, soumises à l'analyse, par les réactifs dissolvants.

Appareils employés. — 1° Capsules de porcelaine à fond plat et à bec. On se trouvera bien, surtout pour opérer par séries, d'adopter les capsules qui portent à l'extérieur, vers le voisinage du bec, une réserve non émaillée ou dépolie. Voyez, figure 76, capsule de l'étuve à bain-marie. On fait au crayon noir ordinaire les inscriptions nécessaires; puis, l'opération terminée, on efface les marques avec un morceau de pierre ponce imbibée d'eau. Les inscriptions, faites de la sorte, sont absolument indélébiles. Si la capsule devait aller au feu, on ferait les inscriptions avec un crayon bleu (bleu de Prusse). Après calcination, il resterait une trace rouge brun d'oxyde ferrique.

Quand la matière attaquée est susceptible de projeter, on recouvre la capsule avec un entonnoir renversé dont le diamètre est un peu plus petit que celui de la capsule. Pour favoriser la dissolution, il est bon d'agiter la masse avec des baguettes de verre. Si la matière a une tendance à s'agglomérer, on détruit les grumeaux avec une baguette de verre dont le bout a été écrasé au rouge (fig. 69).

2° Ballons ronds ou à fond plat.

3° Fioles coniques ou en forme de poire.

Pour éviter les projections, on introduit un tout petit entonnoir, la pointe en bas, dans le col du ballon ou de la fiole.

4° Vases cylindriques de Bohême que l'on recouvre d'un verre de montre dont la convexité est tournée à l'intérieur quand on redoute les projections.

180. Remarques. — I. D'une façon générale on emploie des vases à large ouverture quand le dissolvant doit être évaporé.

181. II. Pour des essais en petit, on emploie parfois aussi des capsules de verre, ou même des verres de montre.



Fig. 69.

Baguette de verre à extrémité refoulée. Environ 1/4 grandeur.

Distillation.

182. C'est une opération qui a pour objet de séparer par vaporisation les corps qui s'évaporent à des températures différentes. Ces vapeurs sont ensuite condensées par refroidissement.

On pratique rarement la distillation dans les laboratoires métallurgiques, si ce n'est pour préparer l'eau distillée, pour purifier quelques réactifs volatils, tels que le brome, l'acide azotique, etc.

Pour quelques analyses, notamment pour le dosage de l'arsenic dans les produits sidérurgiques, on a également recours parfois à la distillation.

Le liquide à distiller est placé dans un récipient spécial (alambic de cuivre ou de verre, cornue de verre, etc.), pouvant être chauffé pour vaporiser le liquide à distiller dont les vapeurs sont condensées par refroidissement dans des serpentins de verre ou dans des vases de forme convenable, refroidis par un courant d'eau.

Au cours de cet ouvrage, on verra quelques applications des procédés de distillation à l'analyse chimique.

Division mécanique.

183. La question a été examinée à propos du prélèvement et de la préparation des échantillons. Nous n'y reviendrons pas.

Électrolyse.

184. On a réussi à appliquer à l'analyse de quelques métaux, tels que le cuivre, le nickel, le zinc, etc., les procédés employés depuis déjà longtemps pour faire les dépôts galvanoplastiques de métaux précieux sur les métaux ordinaires.

Les appareils employés pour cet usage sont :

185. 1° Les générateurs d'électricité. — Ce sont des piles de diverses sortes, des dynamos, des accumulateurs.

186. Piles, dynamos, accumulateurs. — On doit employer de préférence les piles qui donnent pendant assez longtemps un courant aussi

constant que possible et qui ne se polarisent pas. Parmi les piles dites hydro-électriques, on pourra prendre : la pile de DANIELL au sulfate de cuivre, la pile de BUNSEN ou mieux encore la pile au bichromate. M. DE KONINCK se déclare satisfait de la pile au bichromate de RADIGUET.

Il est certain que les piles thermo-électriques qui produisent un courant constant, aussi longtemps que la somme de chaleur est elle-même constante, et qui ne sont pas sujettes à la polarisation, doivent être préférées aux piles hydro-électriques. Malheureusement, leur prix est élevé. Néanmoins, on adopte souvent la pile thermo-électrique de CLAMOND. Les dynamos et les accumulateurs, quand on dispose du courant fourni par ces appareils, seront facilement utilisés pour l'électrolyse.

On mesure l'intensité des courants au moyen d'un ampèremètre intercalé dans le circuit, et on modifie l'intensité du courant électrique en intercalant une résistance ou rhéostat dans ledit circuit. On fait varier la longueur de cette résistance (fil de maillechort, fil de platine, ou fil de fer) jusqu'à ce que l'ampèremètre indique l'intensité voulue.

Les courants utilisés pour l'analyse électrolytique sont très faibles, 0,1 à 2 ampères.

Un courant de 1 ampère donne au voltamètre 10 c. c. 436 de gaz tonnant par minute.

187. 2^o Appareils servant à effectuer l'électrolyse des liqueurs.

— Ces appareils peuvent affecter différentes formes, et présenter diverses dispositions. Ils comprennent :

α. Un vase de platine contenant le liquide à électrolyser, servant à la fois de conducteur et réuni par conséquent à l'un des pôles de la pile de la batterie ;

β. Une lame de platine, de forme et de dimensions variables plongeant dans le liquide et réunie à l'autre pôle du générateur d'électricité. Lorsque l'électrolyse du liquide doit être faite à chaud, on introduit le creuset de platine dans un bain-marie.

Nous donnerons ci-dessous la description et les dessins de l'appareil électrolytique de M. RICHE, tels qu'il les a présentés dans son ouvrage, *l'Art de l'Essayeur* pour le dosage du cuivre.

L'appareil (fig. 70), où s'accomplit l'action décomposante sur la solution saline, se compose d'un creuset de platine de la dimension usuelle-

ment employée dans les laboratoires et d'une lame de platine. Cette lame est taillée en tronc de cône ouvert aux deux extrémités, reproduisant sensiblement la forme du creuset dans lequel elle doit être suspendue, elle constitue le pôle — et le creuset est le pôle +. Ce cône porte deux ou trois ouvertures longitudinales de petites dimensions; par ce moyen le liquide reste homogène et le courant passe régulièrement.

L'écartement entre le cône et le creuset est de 2 à 4 millimètres.

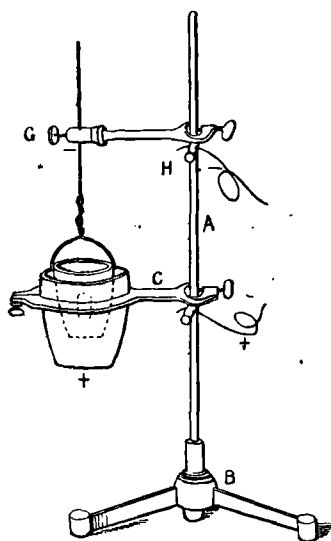


Fig. 70. — Appareil électrolytique de M. Riche.

Environ 1/7 grandeur.

Le cône en platine est suspendu, sans le toucher, dans le creuset au moyen d'un support qui se compose d'une tige de verre pleine, verticale A assujettie dans un pied métallique B. Sur ce montant isolant s'adaptent par le moyen de vis :

1° Un anneau en laiton dans lequel se place le creuset qui s'y trouve légèrement pressé par le moyen d'une vis; une pince sert à fixer le fil de cuivre qui est relié au pôle carbone +;

2° Une tige en laiton portant deux ouvertures dans lesquelles pénètrent deux vis : l'une G permet de suspendre le cône de platine dans le creuset, l'autre H reçoit le fil de cuivre qui communique au pôle zinc.

Afin de maintenir toujours le contact aussi parfait que possible, le laiton est platiné ou doré. Pour empêcher les projections de liquide, on recouvre le creuset de deux demi-disques provenant d'un verre de montre coupé en deux.

Quand on opère à chaud, le creuset est placé dans une capsule pleine d'eau chauffée par un brûleur.

188. Appareils en toile de platine. — 1° *Cylindres concentriques* (fig. 71). — On peut se servir avantageusement de deux cylindres concentriques en toile de platine, les dimensions à leur donner varient avec l'usage auquel on les destine. Pour l'électrolyse des bronzes et des laitons, on pourra adopter celles de la figure. Pour les cuivres il y a intérêt à utiliser une plus grande surface d'électrode afin de diminuer

le temps nécessaire au dépôt, surtout lorsqu'on doit opérer sur une prise d'essai de 10 grammes.

189. 2° *Électrodes de Hollard* (fig. 72). — Sont constituées d'un côté par un cylindre en platine un peu évasé par le haut et destiné à recevoir

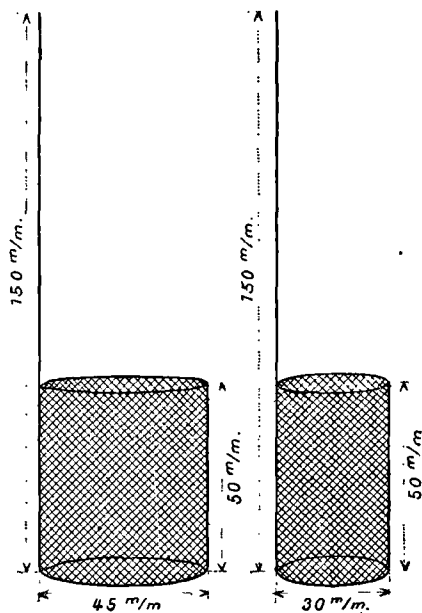


Fig. 71. — Électrodes en toile de platine.
Poids environ : 16 grammes. Poids environ : 12 grammes.

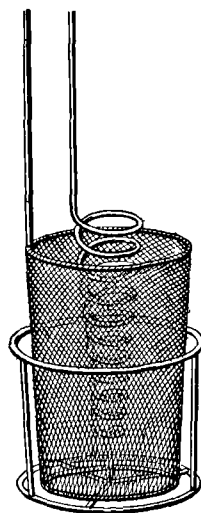


Fig. 72. — Électrodes de Hollard.

le dépôt ; l'autre électrode entoure la première en prenant la forme de spirale à l'intérieur et de cage à l'extérieur.

Ces électrodes, qui sont toutes les deux en platine iridié (10 p. 100 d'iridium), sont dépolies au jet de sable.

Les dimensions sont les suivantes :

Électrode en toile de platine :

Diamètre des bases : 43 et 31 millimètres ; génératrice, 63 millimètres.

Électrode en fil de platine :

Diamètre des bases : 56 et 51 millimètres ; génératrice, 40 millimètres.

Évaporation.

190. Opération pratiquée à tout instant dans les laboratoires pour

séparer des corps, fixes à une température ou sous une dépression données, les vapeurs de ceux qui se vaporisent dans les mêmes conditions. Dans les laboratoires métallurgiques, on n'a guère l'occasion de recourir à l'évaporation par le vide ; en revanche, on fait journellement des évaporations par la chaleur.

191. 1° Récipients contenant les liquides à évaporer. — Quand un liquide doit être évaporé, on le met autant que possible dans un

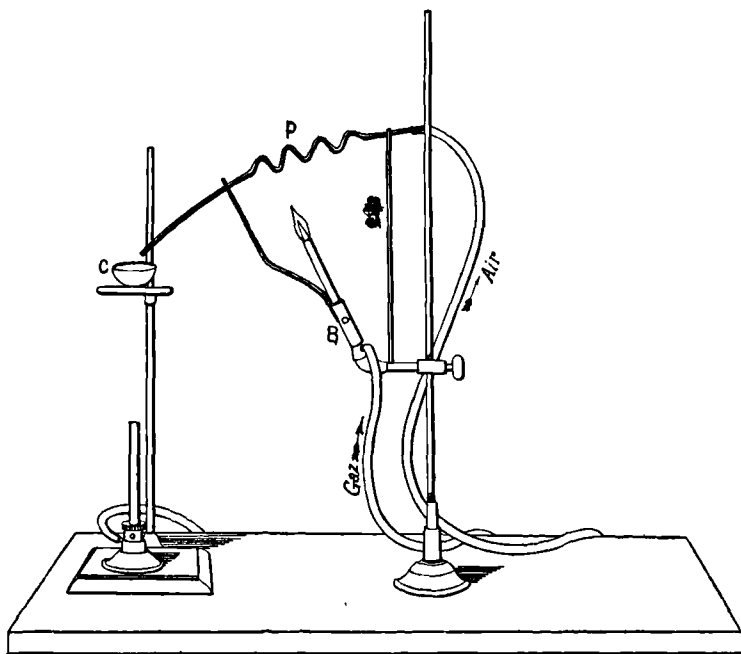


Fig. 73.

Appareil pour hâter les évaporations par insufflation d'air à la surface du liquide.
Environ 1/8 grandeur.

vase à large ouverture, car, toutes choses égales d'ailleurs, l'évaporation est d'autant plus active que la surface du liquide en contact avec l'atmosphère est plus grande. On choisira donc de préférence les capsules de verre ou de porcelaine, les verres de montre, les vases cylindriques. Quand on veut réaliser une évaporation lente, on recouvre en partie le vase contenant le liquide ou bien on introduit celui-ci dans un vase à ouverture restreinte, tel que ballon à fond plat ou rond, fioles coniques, ou en forme de poire, etc.

On peut hâter l'évaporation en élevant la température jusqu'à atteindre le point d'ébullition du liquide à évaporer. Les lois de la physique nous apprennent qu'à partir de ce moment une élévation ultérieure de la température serait incapable d'activer l'évaporation. Deux moyens existent pour activer les évaporations sans porter le liquide jusqu'à ébullition, ce qui pourrait occasionner des pertes par projection.

192. A. On renouvelle l'atmosphère à la surface du liquide en dirigeant et maintenant un courant d'air à sa surface. Cet air peut, au besoin, être chauffé, ainsi que le montre le dispositif suivant imaginé par M. E. WHIFFIELD, indiqué par M. BLAIR, et appliqué avec grand avantage à l'évaporation de l'acide fluorhydrique et de l'acide sulfurique.

Les liquides corrosifs à évaporer sont placés dans la capsule de platine C dans laquelle on dirige un courant d'air arrivant par le tube de platine P qui est chauffé au moyen du brûleur B (fig. 73).

M. BLAIR ajoute que cet appareil rend des services inappréciables dans les cas où l'on veut hâter les évaporations tout en évitant les pertes par projection.

Le vent ou l'air chaud crèvent les bulles à la surface du liquide et, lorsque le courant est bien dirigé, il imprime au liquide un mouvement de giration. La masse de chaleur que peut absorber une capsule dans ces conditions sans qu'il se produise de pertes est vraiment surprenante.

193. B. On détermine à la surface du liquide à évaporer une dépression en aspirant l'air au moyen d'une trompe; on peut adopter le dispositif suivant décrit par M. JUPTNER DE JONSTORFF.

Le liquide à évaporer est placé dans la capsule dans laquelle on suspend un entonnoir dont les bords viennent presque affleurer la surface du liquide. Au moyen d'une trompe on établit une aspiration par la douille de l'entonnoir (fig. 74).

194. 2° *Appareils de chauffage.* — Suivant la nature des liquides

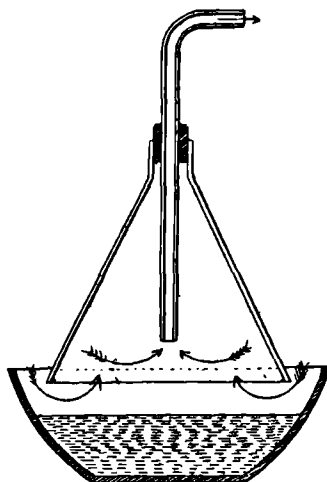


Fig. 74. — Appareil pour hâter les évaporations par aspiration de l'air.

Environ 1/3 grandeur.

à évaporer et le but de l'opération, on chauffe de différentes façons les vases qui contiennent ces liquides.

195. A. Chauffage à feu nu. — Avec ou sans interposition d'une toile métallique, au moyen de petits fourneaux au charbon de bois, de lampes à alcool ou de brûleurs à gaz. Les vases sont placés sur des supports convenables. Toutes les fois que l'on chauffe à feu nu, il faut modérer l'intensité de la chaleur quand la matière arrive à l'état pâteux, soit en diminuant la flamme, soit en éloignant le vase contenant la masse pâteuse.

196. B. Chauffage au bain-marie. — Fréquemment employé quand on redoute un excès de température. A vrai dire, les bains-marie sont le

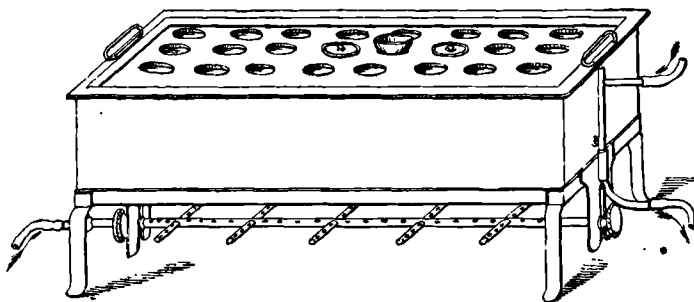


Fig. 75. — Bain-marie pouvant chauffer simultanément 24 petites capsules.
Environ 1/10 grandeur.

plus souvent des bains de vapeur, car les récipients sont chauffés par la vapeur d'eau. — Dans les laboratoires où l'on dispose d'une conduite de vapeur, on place le vase sur une ouverture pratiquée dans la face supérieure d'une sorte de caisse de métal dans laquelle on fait arriver la vapeur par le bas. On règle le courant de vapeur au moyen d'un robinet.

Nous citerons quelques dispositions intéressantes, telles que le bain-marie d'ADNET (fig. 75).

Quand on doit chauffer à la fois un certain nombre de capsules, on emploie un grand bain-marie de forme parallépipédique dont le couvercle est percé du nombre de trous nécessaires. De petites rondelles à bouton central permettent de fermer les trous qui ne sont pas utilisés pour faire des évaporations. La figure montre un excellent modèle de ce genre de bain-marie à niveau constant. D'ailleurs, autant que possible, tous les bains-marie doivent être munis du système d'alimentation

à niveau constant, ce qui permet d'éviter toute surveillance pour le remplissage du réservoir (fig. 76).

Pour maintenir à l'ébullition l'eau du bain-marie avec une très faible dépense de chaleur, on a construit un bain-marie de forme conique chauffé par la pointe du cône, avec une très petite quantité d'eau. La figure ci-contre montre une disposition ingénieuse de cette sorte de bain-marie due à M. BERTENDORF (fig. 76).

Le godet qui termine la pointe du cône peut contenir 25 à 30 centimètres cubes d'eau que l'on porte à ébullition en deux minutes au moyen d'un simple brûleur de Bunsen ; grâce à l'alimentation par niveau constant, on n'a pas à redouter l'évaporation à sec.

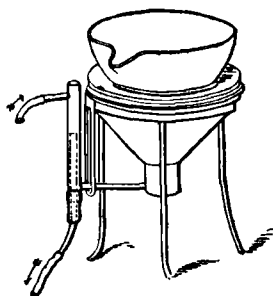


Fig. 76. — Bain-marie à chauffage très rapide, à niveau d'eau constant.

Environ 1/5 grandeur.

197. C. Chauffage par l'intermédiaire de la plaque chaude et du bain de sable. — Lorsque la matière soumise à l'évaporation ne craint pas une élévation fortuite de température et surtout lorsque la matière desséchée doit être soumise à une température quelque peu élevée, et en tous cas supérieure à 100° C, on fait les évaporations en plaçant les capsules de porcelaine à fond plat ou les vases cylindriques de Bohême qui contiennent des liqueurs sur des plaques de tôle ou de fonte chauffées au moyen du charbon ou du gaz.

Le plus souvent, pour régulariser l'action de la chaleur on place, sur ces plaques dont les bords sont relevés à angle droit et qui présentent l'aspect de caisses peu profondes, une couche de sable tamisé de façon à éliminer d'une part la poudre trop fine qui s'élèverait en poussière, et d'autre part les grains trop gros qui pourraient casser, par choc, les vases soumis au chauffage. Il est évident que l'on peut entourer ces bains de sable de cloisons vitrées réunies de façon à former une chambre munie d'une porte qui est surmontée d'un tuyau de poterie formant cheminée. Ces bains de sable rendent les plus grands services dans les laboratoires métallurgiques. Leur chauffage est lent, mais ils conservent longtemps la chaleur qu'ils transmettent progressivement aux vases que l'on dispose sur le sable ; d'autant plus que l'atmosphère du bain de sable est celle d'une étuve dans laquelle on peut faire les dessiccations des matières qui ne souffrent pas d'un petit excès de température. Dans les laboratoires d'usines où le travail se présente avec assez

de régularité, un bain de sable chauffé à la houille, au charbon de bois ou même au gaz, sera utilement maintenu constamment chaud.

Filtration.

198. *But.* — Séparer un liquide d'un corps solide au moyen d'un corps spongieux qui retient le solide.

199. *1^o Matières filtrantes.* — Le choix de la matière filtrante est très important; on peut le faire en s'appuyant sur les principes suivants :

A. Elle doit être assez spongieuse pour laisser passer le liquide tout en retenant complètement le solide;

B. Elle doit résister à l'action de la liqueur filtrée qui ne doit pas modifier sa composition ni sa structure;

C. Elle doit répondre à certaines exigences qui dépendent du traitement ultérieur de la matière solide retenue. C'est ainsi que les précipités que l'on pèse après incinération du filtre seront recueillis sur un papier ne donnant que très peu de cendres ou tout au moins dont la teneur en cendres est connue pour que l'on puisse faire la correction nécessaire.

200. *Papier à filtrer.* — Il en existe de plusieurs sortes répondant aux données des diverses opérations du laboratoire.

1^o Papier à filtrer blanc ordinaire à grain ni trop serré ni trop lâche à travers lequel on filtre les réactifs et la plupart des liqueurs des recherches qualitatives. On l'achète en cahiers ou sous forme de filtres à plis préparés à diverses grandeurs. Nous n'insisterons pas sur la description fastidieuse de la confection d'un filtre. Nous admettons que les chimistes auxquels s'adresse cet ouvrage savent faire un filtre à plis dans les meilleures conditions. Dans tous les cas, il suffit de voir faire quelques filtres par un opérateur exercé pour se risquer soi-même dans cette fabrication.

Quant aux filtres sans plis, ils résultent du ployage en quatre d'un disque de papier suivant son diamètre. Les papiers ordinaires sont très chargés de matières minérales dont la présence ne nuit généralement pas à leur emploi. Cependant nous avons observé le fait suivant contre lequel nous tenons à mettre les chimistes en garde : une solution de liqueur molybdique étant troublée par un petit dépôt d'acide molybdique fut filtrée à travers un filtre à plis en papier ordinaire. La liqueur obtenue était parfaitement limpide. Au bout de quelques jours on observa dans la liqueur un dépôt de phosphate ammoniac-molybdique,

très jaune et très net. La liqueur, filtrée de nouveau dans les mêmes conditions que ci-dessus, ne tarda pas à se troubler de nouveau, et il en fut ainsi tant que l'on employa, pour la filtrer, du papier à filtrer blanc ordinaire qui contenait du phosphate de chaux, lequel était dissous dans l'acide azotique de la liqueur molybdique et produisait ensuite le précipité jaune de phospho-molybdate. Le seul moyen de remédier à cet inconvénient fut de passer la liqueur à travers un papier exempt de cendres. On a toujours continué depuis cette manière d'opérer et les liqueurs molybdiques filtrées sont toujours restées claires et exemptes de tout dépôt jaune.

201. 2^o Papier dit à filtration rapide. — Il est à tissu lâche. On l'emploie uniquement pour filtrer les précipités floconneux et gélatineux n'ayant aucune tendance à traverser les pores du papier. Il doit être peu cendreux, car il est souvent utilisé pour recueillir les précipités d'oxyde de fer, de sulfure de zinc, de phosphate d'alumine, etc., qui sont ensuite calcinés et pesés. Sur chaque nouvelle fourniture de papier, on découpe dix disques de la dimension de ceux qui servent à la confection des filtres; on les incinère et on note le poids des cendres qui, divisé par dix, donne la cendre d'un filtre.

202. 3^a Papier à grain serré. — Pour retenir les précipités grenus très fins, tels que le sulfate de baryte, l'oxalate de chaux, etc.¹.

On détermine comme ci-dessus la teneur des cendres.

203. 4^o Filtrés dits sans cendres. — Ce sont des disques découpés à dimensions fixes dans des feuilles de papier lavé aux acides chlorhydrique et fluorhydrique. Les papiers SCHLEICHER et SCHULL de Duren (Allemagne) sont préparés de cette façon.

Les teneurs de cendres sont indiquées sur chaque paquet de disques de dimensions différentes. C'est ainsi qu'un filtre rond de 125 millimètres de diamètre ne donne que 0,00021 grammes de cendres.

Un disque de papier suédois de MUNKTELL, de même diamètre, donne 0,00056 de cendres; il est vrai que la deuxième marque coûte moitié moins que la première.

204. Amiante. — Par sa résistance à l'action des acides, l'amiante est

¹ Pour la filtration de ces précipités, on se trouvera bien d'employer l'artifice suivant proposé par M. LECOQ de BOISBAUDRAN. — On prend du papier sans cendres et on en fait une bouillie dans l'eau régale pour désagréger les fibres. On étend et on filtre pour laver la bouillie qui ne doit plus être acide. On détache les fibres et on les met en suspension dans l'eau. Il suffit, pour l'usage, d'en verser un peu sur le filtre que l'on veut employer avant d'y passer les précipités très fins.

une matière filtrante précieuse que l'on emploie pour filtrer les liquides corrosifs ainsi que ceux qui sont altérés par le contact de la substance organique du papier, tels que le permanganate de potasse, l'acide chromique, etc.

On recourt également à l'amianté lorsque dans le traitement ultérieur de la matière recueillie sur le filtre la présence d'une substance organique est nuisible comme, par exemple, pour le dosage du carbone dans les fontes.

Pour la plupart de ces opérations, l'amianté doit être préalablement passé à l'acide chlorhydrique qui enlève les matières minérales interposées solubles dans cet acide. On lave ensuite à l'eau et on calcine au moufle pour détruire toute trace de matière organique.

On fait maintenant des tissus d'amianté avec lesquels on peut confectionner des filtres ronds.

M. Gooch prépare avec des fibres d'amianté une sorte de feutre qui rend les meilleurs services pour la filtration par la trompe dont il sera question un peu plus loin.

205. Laine, coton ou soie de verre. — C'est du verre en fils très fins ressemblant à des fibres soyeuses. On prépare avec cette substance un tampon lâche que l'on introduit dans l'entonnoir et qui permet de filtrer les liquides corrosifs ou sensibles à l'action des matières organiques. Ces tampons de soie de verre peuvent servir dans bien des cas plusieurs fois, ce qui est d'autant plus précieux que cette matière est fort coûteuse.

2° Appareils employés pour les filtrations.

206. A. Pour placer la matière filtrante. — Généralement on place la matière filtrante dans des entonnoirs de verre de forme plus ou moins conique. Quand il s'agit d'un filtre de papier à plis, on pose le filtre dans l'entonnoir en engageant la pointe du filtre dans la naissance de la douille. Pour les filtres sans plis, les entonnoirs de verre faisant un angle de 60° sont les meilleurs, car les filtres ronds pliés en quatre s'y appliquent exactement. Lorsque la filtration doit être faite sur l'amianté ou la soie de verre, on dispose un tampon de ces matières à la naissance de la douille de l'entonnoir en A. On se trouve bien dans la plupart des cas, surtout avec l'amianté, d'engager dans la douille une petite spirale fine en platine S dont la partie élargie forme support pour les fibres d'amianté (fig. 77).

Avec la soie de verre cette précaution est inutile, car cette substance présente une certaine élasticité qui l'empêche d'être entraînée par le liquide dans la douille de l'entonnoir. Souvent avec la soie de verre ou

l'amiante, surtout quand on ne doit pas recueillir la matière retenue par le filtre, en emploie l'entonnoir à boule (fig. 78); la substance filtrante est introduite dans la boule. Parfois aussi on place les tampons

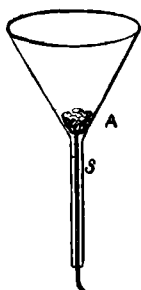


Fig. 77.

Filtration sur un tampon d'amiante soutenu par une spirale de platine.
Environ 1/3 grandeur.



Fig. 78.

Entonnoir à boule.
Environ 1/3 grandeur.

dans un tube assez large auquel est soudé un tube de diamètre plus étroit. On met le tampon d'amiante à la naissance du tube rétréci où il repose sur une spirale de platine (fig. 79), ou mieux encore sur un petit



Fig. 79. — Tube à filtration avec spirale de platine.
Environ 2/3 grandeur.



Fig. 80. — Tube à filtration avec rondelle de platine perforée.
Environ 2/3 grandeur.

disque de platine percé de petits trous (fig. 80) et muni d'une tige qui s'engage dans la douille.

207. B. Pour soutenir l'entonnoir. — Il faut préférer les supports à anneaux ouverts sur le côté (fig. 81), qui permettent de retirer l'entonnoir en faisant passer la douille dans cette ouverture sans que l'on soit obligé de le soulever. Cette manœuvre peut se faire aisément sans perdre de liquide.

Fréquemment l'entonnoir est engagé dans le col des flacons, des ballons à fond plat¹, des fioles coniques de Bohême ou de forme poire. Dans ce cas, c'est le vase destiné à recevoir la liqueur filtrée qui sert de support. Mais dans bien des cas, lorsque la liqueur filtrée doit être reçue dans une capsule ou vase cylindrique, il faut demander le secours des supports à filtrer dont la plupart sont en bois.

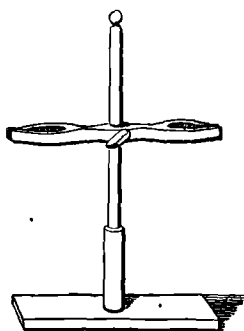


Fig. 81. — Support à filtrer avec anneaux à ouverture latérale.

Environ 1/10 grandeur.

Mais ces supports sont encombrants et peu propres, la vis de serrage du système d'anneau s'use assez facilement. Quand le bois a travaillé, le plateau se gauchit, et on n'obtient sa stabilité qu'au moyen de calages ennuyeux et choquants; de plus, il est souvent difficile de faire courir la planche à anneaux sur la tige verticale.

Frappé de ces divers inconvénients, M. ARNOLD a indiqué un petit appareil en verre très simple que l'on place sur les bords des vases qui doivent recevoir les liquides filtrés. On engage la douille de l'entonnoir dans l'anneau que forment ces supports, ainsi que le montrent les

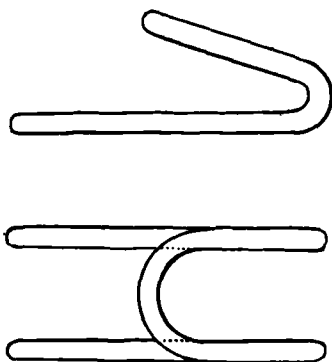


Fig. 82. — Supports en verre pour entonnoirs.

Environ 1/2 grandeur.

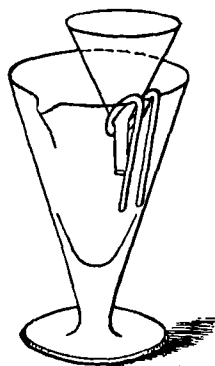


Fig. 83. — Position du support en verre placé sur un verre à pied.

Environ 1/4 grandeur.

figures 82 et 83 représentant ledit appareil que nous avons modifié et simplifié. On peut donc placer le petit support sur un verre à pied, sur

¹ Il est important de proscrire la plupart des appareils à fond rond, qui nécessitent l'emploi des valets de paille, et de les remplacer par les mêmes appareils à fond plat. C'est ainsi que depuis bien des années nous avons renoncé, à notre entière satisfaction, aux ballons et aux capsules à fond rond, dont l'emploi présente de gros inconvénients qui ne sont rachetés par aucun autre avantage.

un verre cylindrique, etc. ; l'extrémité inférieure de la douille vient s'appuyer contre la paroi intérieure du vase, ce qui est une bonne condition pour éviter toute perte de liqueur par projection. En prenant des baguettes de verre de différents diamètres, on peut aisément confectionner soi-même, au chalumeau, un assortiment complet de ces supports dont nous nous servons couramment depuis plus d'une année.

208. C. Pour contenir la matière à filtrer et recevoir la liqueur filtrée. — On emploie à cet effet la plupart des ustensiles habituels des laboratoires : capsules, ballons, fioles, etc. Avant de choisir tel ou tel vase pour recevoir la liqueur filtrée, il faut réfléchir à l'usage que l'on doit faire ultérieurement de cette liqueur, afin d'éviter tout transvasement inutile et souvent nuisible à l'exactitude des dosages en cours.

209. D. Pour verser la matière à filtrer. — La matière à filtrer est versée dans le filtre en appuyant le col ou le bec du vase qui la contient contre un agitateur de verre de façon à éviter toute perte. Quand la matière à filtrer est contenue dans une capsule ou dans un vase cylindrique, rien n'est plus facile que d'y remettre l'agitateur après que l'on s'en est servi. Mais, quand la matière est renfermée dans un ballon, un flacon, une fiole quelconque à goulot étroit, on est embarrassé de la baguette de verre. Dans ce cas, on tourne la difficulté en employant un petit agitateur courbé à la lampe, de manière à former un angle de 60° environ, que l'on pose sur le bord du vase, la branche mouillée à l'intérieur.

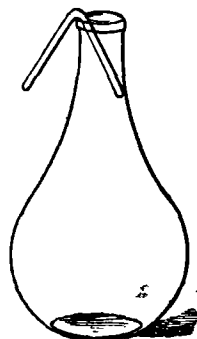


Fig. 84. — Fiole en forme de poire avec agitateur coudé.
Environ 1/3 grandeur.

Ce petit appareil ne peut tomber dans la fiole, il reste en équilibre sur le bord, ou bien la branche intérieure s'appuie contre la paroi de la fiole. La figure 84 représente un agitateur de ce genre posé sur le col d'une fiole en forme de poire.

210. E. Pour activer les filtrations. — La filtration est une opération qui ne tarde pas à devenir fastidieuse et qui, en outre, exige beaucoup de temps quand elle marche lentement. Aussi a-t-on cherché le moyen de l'activer. Tous les procédés employés sont basés sur la succion opérée sur la douille de l'entonnoir de façon à déterminer un vide partiel qui permette à la pression atmosphérique d'agir sur le liquide à filtrer pour l'obliger à traverser la matière filtrante.

En allongeant la douille de l'entonnoir, on produit déjà une certaine

accélération de la filtration. C'est ce que l'on observe avec les entonnnoirs de JOULIE (fig. 85). Ce sont des entonnnoirs très légers en verre soufflé, munis d'une douille longue et presque capillaire; on les emploie beaucoup pour la filtration des précipités de phosphate ammoniacomagnésien dans les laboratoires agronomiques. Ils peuvent rendre de très bons services dans les laboratoires d'analyses métallurgiques pour la filtration des précipités de phospho-molybdate d'ammoniaque, de silice, etc.

Quand on ne possède pas d'entonnoir de JOULIE, on peut allonger la

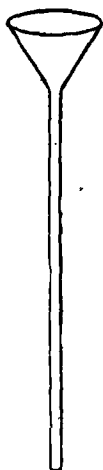


Fig. 85. — Entonnoir de Joulie
à douille capillaire.
Environ 1/3 grandeur.



Fig. 86. — Accélération de la filtration
par adjonction d'un tube à boucle.
Environ 1/5 grandeur.

douille des entonnnoirs ordinaires en la réunissant au moyen d'un bout de tube de caoutchouc à un tube de verre plus ou moins long qui présente une boucle vers le tiers de sa longueur. Le liquide se rassemble dans la boucle et, lorsque celle-ci est pleine, elle fonctionne comme un siphon amorcé. Le liquide s'écoule tout d'un coup en occasionnant une dépression qui favorise la filtration du liquide contenu dans l'entonnoir.

Le meilleur moyen, pour activer les filtrations, consiste à faire écouler le liquide dans un vase au sein duquel on détermine une dépression qui augmente d'autant l'action de la pression atmosphérique.

Nous avons réalisé, d'après FRÉSENUS, le dispositif ci-dessous (fig. 87) qui permet d'obtenir une dépression régulière, mais faible. Il consiste

en un flacon A fermé par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous.

Dans l'un passe la douille de l'entonnoir où s'effectue la filtration, dans l'autre un tube de verre *a* recourbé à angle obtus et qui fait communiquer, au moyen d'un tube de caoutchouc, le flacon A avec le flacon B de deux litres environ de capacité placé sur une étagère élevée. Ce flacon B porte un tube siphon S qui communique au moyen d'un tube de caoutchouc C' avec un flacon C placé sur le sol. Le siphon étant amorcé par aspiration en *d*, l'eau contenue dans le flacon B s'écoule en C, produisant une dépression qui fait un vide partiel en A et favorise la filtration. Quand toute l'eau de B s'est écoulée en C, on change les flacons de place en permutant les bouchons, et on peut continuer la filtration.

Il est bon de placer une pince de MOHR *m* sur le tube de caoutchouc C' pour régler l'écoulement de l'eau.

Accélération des filtrations par la raréfaction de l'air.

211. A. *Au moyen d'une pompe aspirante.* — Ce procédé est peu employé, car il faut actionner la pompe tout le temps que dure la filtration, à moins de la commander par un petit moteur, ce qui nécessite une installation assez importante.

212. B. *Au moyen d'une trompe à eau.* — C'est le moyen le plus efficace et le plus employé, d'autant mieux que, lorsque l'on dispose d'une pression d'eau assez forte, environ 10 mètres, on peut faciliter énormément les filtrations.

213. *Description des trompes.* — Les trompes à eau (fig. 88) présentent la disposition suivante :

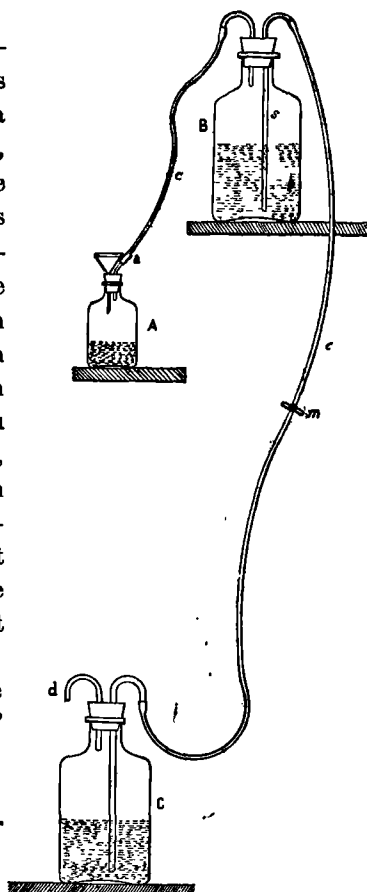


Fig. 87. — Appareil à siphon pour activer les filtrations par aspiration de l'air.

Environ 1/10 grandeur.

L'eau arrive sous pression par la tubulure A et s'écoule par le tube rétréci *a* dans une petite cuvette que surmonte un petit tube *b*. En passant avec force de *a* en *b* le courant détermine un appel d'air qui rentre dans la trompe par C, passe en *b* et est entraîné par l'eau jusqu'à l'extérieur où il s'échappe avec elle par le tube *r* du réservoir R. Telle est la trompe primitive avec laquelle on produit une raréfaction de l'air plus que suffisante pour faciliter les filtrations.

Une pareille trompe est fort fragile et, de plus, elle est sujette à quelques dérangements qui proviennent surtout de l'obstruction de

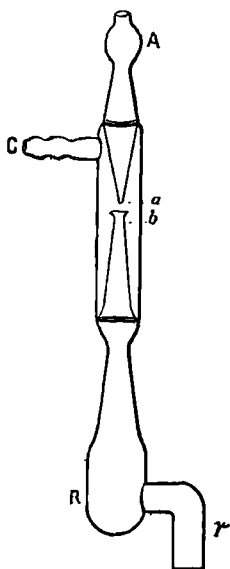


Fig. 88.
Trompe à eau, en verre.
Environ 1/3 grandeur.

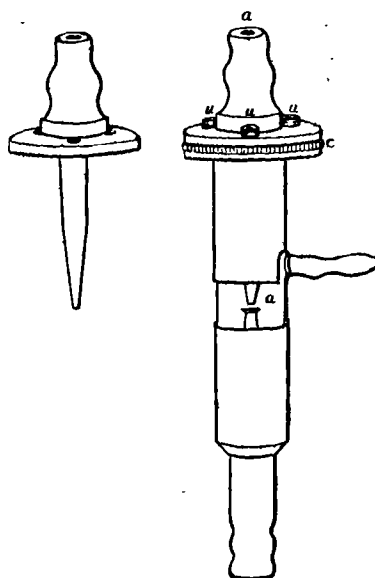


Fig. 89. — Trompe mixte.
Verre et métal, de M. Berlemont.
Environ 1/3 grandeur.

l'orifice du petit tube *a* par les corps étrangers qui peuvent se trouver dans l'eau.

Aussi tenons-nous à signaler la modification apportée à ce précieux appareil par M. BERLEMONT qui a réalisé une trompe mixte, verre et métal, ainsi que le montre la figure 89 qui peut se passer de description. Le tube d'arrivée de l'eau *a* est mobile et réglable au moyen de trois vis *u* et de la rondelle de caoutchouc *e*. De cette façon le nettoyage est également facilité.

Les pièces de verre peuvent être changées aisément en cas de rupture.

214. Soupape de sûreté. — Quand on arrête brusquement une trompe en plein fonctionnement, le vide existant dans les appareils où l'on reçoit les liqueurs filtrées appelle l'eau contenue dans la trompe. Pour éviter cet inconvénient on peut opérer la filtration dans un flacon portant une troisième tubulure à robinet; on ouvre ce dernier pour faire rentrer l'air dans le flacon avant d'arrêter la trompe. Mais, il est bien plus simple d'intercaler entre la trompe et le vase où l'on fait le vide une soupape de sûreté imaginée par M. G. BERLEMONT (fig. 90); c'est un appareil en verre comprenant deux renflements A et B; le renflement inférieur est en communication avec la trompe, il renferme un flotteur de verre S dont la pointe supérieure est rodée sur l'étranglement E. La tubulure *b* conduit aux appareils où l'on fait le vide; quant à *b'*, il communique soit avec le manomètre soit avec un deuxième appareil à vide, ou bien il est fermé par un tube à robinet; dans le dernier cas il permet d'introduire de l'air dans l'appareil quand on le juge utile. La soupape étant à sa place et le vide existant dans les appareils, vient-on à fermer brusquement la trompe, l'eau est appelée dans les appareils à vide; mais elle soulève le flotteur S qui bouche exactement l'étranglement E et l'introduction de l'eau dans les appareils à vide est ainsi *automatiquement évitée*.

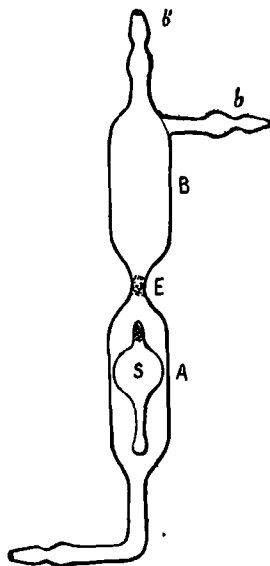


Fig. 90. — Soupape de sûreté pour trompes à eau, de M. Berlemont.
Environ 1/3 grandeur.

La filtration par la raréfaction de l'air accélère le travail, mais elle nécessite quelques dispositions spéciales sur lesquelles nous devons insister maintenant.

La filtration par la raréfaction de l'air accélère le travail, mais elle nécessite quelques dispositions spéciales sur lesquelles nous devons insister maintenant.

215. Disposition du filtre. — Le filtre de papier sans plis, étant placé comme à l'ordinaire, serait percé infailliblement par la pression atmosphérique si on ne prenait pour éviter ce désagrément certaines précautions en vue de protéger la pointe du filtre. On a tout d'abord songé à disposer au fond de l'entonnoir un petit cône de platine dans lequel on emboîte le filtre de papier. Ce moyen est efficace, mais quelque peu onéreux.

Depuis quelque temps on trouve dans le commerce des petits disques

de papier parchemin très résistants qui remplacent avantageusement le cône de platine. On les dispose dans l'entonnoir comme le montre la figure 91 :

C, cône de papier parchemin ;

F, filtre de papier sans plis.

216. Vases récepteurs des liquides filtrés. — Quand la liqueur filtrée ne doit pas être utilisée, on peut employer un flacon portant un bouchon percé de deux trous dans l'un desquels passe la douille de l'entonnoir tandis que l'autre est traversé par un tube communiquant avec la trompe. (Flacon A de la figure 91).

Nous nous trouvons très bien de l'arrangement ci-contre. Un flacon A porte deux tubulures, dont une pour l'entonnoir, l'autre pour le tube de

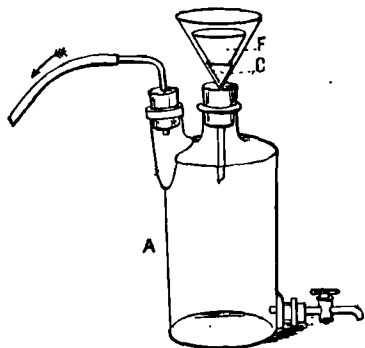


Fig. 91. — Flacon pour la filtration au moyen de la trompe.
Environ 1/10 grandeur.

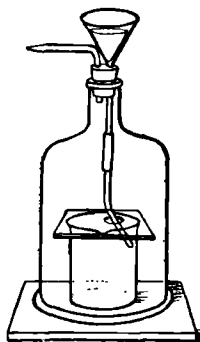


Fig. 92. — Cloche pour la filtration par la trompe.
Environ 1/10 grandeur.

communication avec la trompe, et une tubulure inférieure munie d'un robinet qui permet de faire écouler la liqueur filtrée sans démonter l'appareil.

Lorsque la liqueur filtrée est utilisée, il faut recourir à une installation un peu plus compliquée, telle que celle de la figure 92 qui peut se passer de description.

La liqueur est reçue dans le vase à précipité recouvert d'une plaque de verre pour empêcher les projections produites par les bulles d'air qui viennent crever à l'extrémité du tube recourbé raccordé à la douille de l'entonnoir. Cette disposition très bien comprise est empruntée à l'ouvrage de M. BLAIR.

Fusion.

217. Opération usuelle dans les laboratoires d'analyse métallurgique, Elle a pour objet de chauffer les corps mis en présence jusqu'à les rendre fluides afin de faciliter les réactions qui doivent intervenir, ou de produire dans la nature des corps que l'on chauffe seuls certains changements d'état.

218. Appareils employés. — 1° *Pour contenir les matières à fondre* : Quand il s'agit de fondre de petites quantités de matières, on les introduit dans des creusets ou des capsules de platine, d'argent, de nickel, de graphite ou de porcelaine, etc.

219. Creusets ou capsules de platine. — Pour les substances qui fondent à très haute température et qui sont sans action sur ce métal.
Exemple : Désagrégation des silicates par les carbonates alcalins.

220. Creusets ou capsules d'argent. — On y traite les substances aisément fusibles :

Exemple : Traitement de l'oxyde de fer et de l'alumine par la potasse caustique.

221. Creusets ou capsules de nickel. — Pour les matières très fusibles capables de détériorer les vases de platine.

Exemple : Attaque du fer chromé par le peroxyde de sodium.

222. Creusets de graphite ou charbon de cornue. — Pour traiter les matières qui doivent être fondues dans une atmosphère réductrice.

Exemple : Dosage du zinc dans le maillechort par le procédé par cémentation. Ces creusets sont découpés dans un bloc de charbon de cornue et façonnés au tour (fig. 93).

223. Creusets ou capsules de porcelaine. — Rarement employés pour la fusion à cause de l'action des réactifs sur les parois de ces vases.

Exemple : Attaques des minerais d'antimoine par le carbonate de soude et le soufre.

Quand il s'agit de fondre une assez grande quantité de matières, on emploie de préférence les creusets de terre réfractaire, de plombagine, de fer et de fonte.

Les creusets en terre réfractaire de Paris, de forme ronde, sont d'un

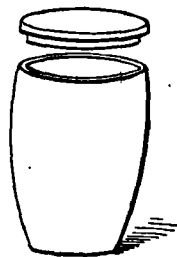


Fig. 93. — Creuset de charbon de cornue. Couvercle à emboîtement.

Environ 1/2 grandeur.

excellent usage ; ils sont désignés par des numéros variant de 0 à 24.

Le tableau suivant contient les principales indications relatives aux dimensions de ces creusets.

224.

Creusets de terre de Paris.

NUMÉROS	HAUTEUR	DIAMÈTRE	CAPACITÉ
	Mètres.	Mètres.	Grammes.
0	0,035	0,033	10
1	0,050	0,035	12
2	0,055	0,040	20
3	0,070	0,045	30
4	0,075	0,050	35
5	0,080	0,055	60
6	0,090	0,060	80
7	0,105	0,065	120
8	0,115	0,070	180
9	0,135	0,078	250
10	0,150	0,085	370
11	0,165	0,090	450
12	0,172	0,100	560
13	0,190	0,105	750
14	0,210	0,112	980
15	0,240	0,130	1 630
16	0,260	0,140	1 750
17	0,280	0,150	2 300
18	0,300	0,160	2 850
19	0,330	0,175	3 300
20	0,340	0,180	3 860
21	0,350	0,185	4 200
22	0,350	0,190	4 700
23	0,360	0,200	6 100
24	0,370	0,220	7 280

La figure 94 représente un creuset de terre de Paris avec son *couvercle* et son *fromage* ou petit appui cylindrique posé sur la grille du four et sur lequel on place le creuset. Le couvercle et le fromage sont également en terre de Paris.



Fig. 94. — Creuset de terre de Paris avec son couvercle et son fromage. Environ 1/3 grandeur.

Les creusets en terre de Hesse sont généralement de forme triangulaire. Parfois on remplace les creusets de terre par des *tutes* qui sont des creusets à pied et ventrus se rétrécissant un peu au sommet, et par des *scorificatoires*, sortes de coupes dans lesquelles on fond les matières qui doivent en outre être grillées.

Les creusets de plombagine sont employés à la place de ceux de terre réfractaire, quand on tient à opérer en contact du carbone.

Enfin, on prend pour bien des opérations, notamment pour l'analyse des minerais de plomb sulfuré, des creusets en fer forgé ou en fonte qui sont de forme plus élargie que les creusets de terre de Paris.

225. Appareils de chauffage. — Pour les essais en petit, on se contente d'un brûleur Bunsen pour chauffer les creusets d'argent et de nickel. Pour les matières difficilement fusibles, on utilise le chalumeau à gaz dont il sera question plus loin. Dans tous les cas ci-dessus indiqués, on place les creusets ou capsules sur l'anneau d'un support métallique déjà décrit (voir fig. 40). Quand on dispose d'un four à moufle, on peut aisément y faire la plupart des fusions et surtout celles qui exigent une température quelque peu élevée.

Les creusets de terre réfractaire, de plombagine, de fer ou de fonte sont chauffés au four à vent. C'est un four en maçonnerie de briques réfractaires dont le foyer, monté sur grille, présente une section carrée. Il est fermé par une porte métallique revêtue de briques réfractaires.

Un rampant conduit à la cheminée (fig. 95).

On allume les fours à vent par quelques pelletées de charbon de bois, et on poursuit le chauffage avec du coke.

Tout laboratoire métallurgique, où l'on doit essayer les minerais de plomb, argent, or, doit posséder un ou deux fours en très bon état.

Four à creuset et fours à moufles.

226. 1° Four à creuset (fig. 96). — Nous reproduisons les données principales des dessins d'exécution d'un four à creuset que nous avons fait construire tout récemment, et qui nous donne toute satisfaction.

Les deux vues (de face et coupe par l'axe) permettront de se rendre compte de la disposition de ce four qui est en service dans les laboratoires de plusieurs usines métallurgiques.

227. 2° Four à moufle simple (fig. 97). — Ce four est chauffé à la houille et par le bas, ce qui est doublement avantageux, car, d'une part, le moufle n'étant plus exposé au contact direct du combustible fournit une carrière beaucoup plus longue; et, d'autre part, on est moins exposé aux rentrées accidentelles de cendres du combustible dans le moufle.

En outre, ce système de chauffage est économique, surtout si l'on peut se procurer une bonne houille demi-grasse.

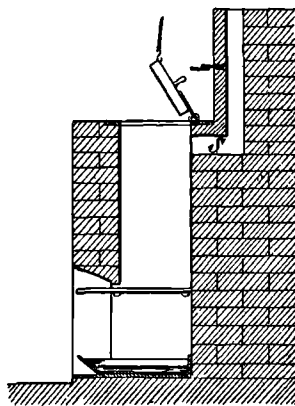


Fig. 95. — Four à vent pour le chauffage des creusets. Environ 1/25 grandeur.

228. 3° Four à moufle double (fig. 98). — Le système est analogue au précédent, ainsi que l'on peut s'en rendre compte par la comparaison des

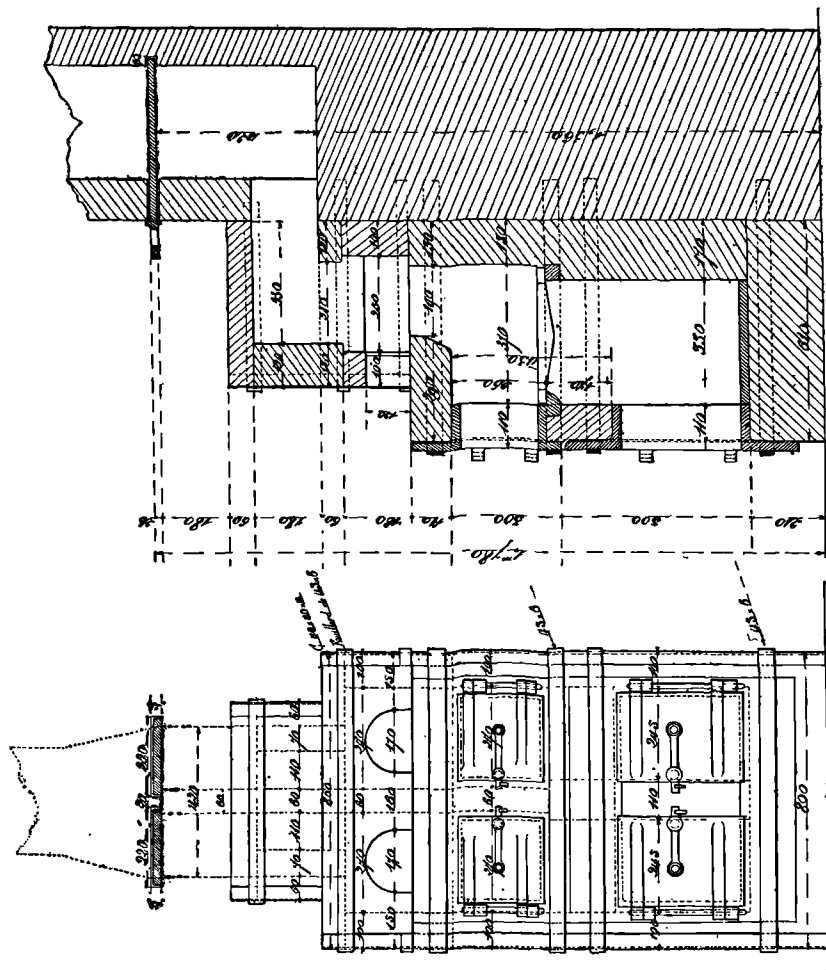


Fig. 98. — Four à moufle (double).

figures. Seulement, on peut, à volonté, chauffer les deux mouffles à la fois ou bien n'allumer qu'un seul côté.

229. Nota. — Ces deux fours à mouffles fonctionnent bien ; ils seraient parfaits si l'on pouvait charger la houille par la face opposée à l'ouverture des mouffles, ou, tout au moins, par l'une des faces latérales.

Grillage.

230. Objet. — Oxyder une substance en la chauffant en présence d'un grand excès d'oxygène. En même temps que l'oxydation, on réalise par-

fois aussi la chloruration de certains éléments (notamment de l'argent), par addition de sel marin à la matière que l'on chauffe.

Appareils employés.

231. 1° Pour contenir la matière. — Ce sont forcément des vases à très large ouverture (pour faciliter l'accès de l'air), capsules de porcelaine ou de platine, ou mieux encore des têts à rôtir en terre réfractaire, dont la figure 99 montre la forme habituelle.



Fig. 99.

Têt pour grillage.
Environ $\frac{1}{4}$ grandeur.

226. 2° Pour le chauffage. — L'appareil classique pour le grillage est le four à moufle dans lequel on peut disposer plusieurs capsules ou têts à la fois.

Quant il s'agit d'un grillage en petit, on peut l'effectuer dans une capsule de porcelaine ou de platine que l'on chauffe avec un brûleur Bunsen ou sur le chalumeau à gaz.

Incinération.

232. Au point de vue purement étymologique, c'est la réduction en cendres d'une matière par le chauffage. Par extension, le terme est employé pour désigner les calcinations qui se font en présence de l'air.

Appareils employés.

233. 1° Pour contenir la matière à incinérer. — Ce sont généralement des vases à large ouverture, tels que capsules de porcelaine ou de platine, ou même des petits têts de terre réfractaire. Parfois cependant on emploie aussi les creusets, mais dans ce cas on les incline de façon à faciliter l'accès de l'air. En outre, on augmente les points de contact de l'air en agitant la matière au moyen d'une spatule ou d'un gros fil de platine.

Quant il s'agit d'incinérer une certaine quantité de houille ou de coke, par exemple en vue d'obtenir plusieurs grammes de cendres pour en faire l'analyse, on prend de préférence des têts à rôtir de terre réfractaire.

234. 2° Pour le chauffage. — Mêmes appareils que pour le grillage. Brûleurs ou chalumeau à gaz et fours à mouffles chauffés au gaz ou au combustible solide.

Lavage.

235. Objet. — Complément de la filtration, il a un double objet : détacher les parcelles de substance solide restant adhérentes aux vases qui contiennent la matière à filtrer, et éliminer la liqueur mère qui imprègne le corps solide recueilli sur le filtre.

Moyens et appareils employés.

236. 1° *Pour détacher les substances solides adhérentes.* — Par agitation avec un peu de liquide de lavage on parvient souvent à détacher les parcelles peu adhérentes. Si ce moyen ne réussit pas, on a recours au *policeman* : c'est une baguette de verre, coiffée à l'une de ses extrémités d'un bout de tube de caoutchouc débordant quelque peu la baguette de façon à éviter le contact du verre de celle-ci et du vase à nettoyer (fig. 100). Quand les substances à détacher sont dans la panse,

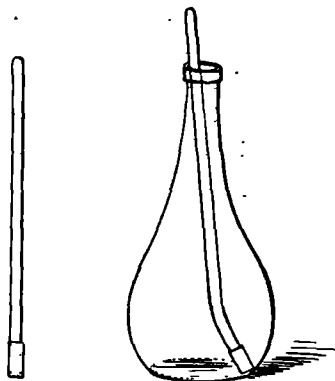


Fig. 100. — *Policeman* droit et recourbé.
Environ 1/5 grandeur.

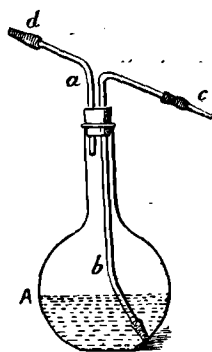


Fig. 101. — Pissette montée.
Environ 1/10 grandeur.

d'une fiole de forme poire ou d'un ballon, il faut, pour les atteindre, employer une baguette dont l'extrémité revêtue d'un tube de caoutchouc a été recourbée à la lampe (fig. 100).

237. 2° *Pour laver les précipités sur filtre.* — Le plus souvent c'est avec de l'eau froide ou chaude que les précipités sont lavés ; mais parfois aussi, ils le sont avec de l'eau ammoniacale, de l'eau chargée d'acide azotique, d'azotate d'ammoniaque, etc. ; d'autres fois, on lave à l'alcool ou à l'éther, ou avec un mélange de ces deux dissolvants, etc. Il est évident que l'on pourrait verser ces liqueurs de lavage sur le filtre avec un vase quelconque ; mais il est infiniment plus commode de se servir d'une pissette. C'est un ballon de verre, à fond plat A (fig. 101), d'une contenance qui peut varier de un demi-litre à deux litres ; il porte un bouchon de caoutchouc dans lequel passent :

1° Un tube de verre recourbé à angle obtus et qui, à l'intérieur, dépasse le bouchon de un à deux centimètres ; se terminant à l'extrémité extérieure par un petit ajutage de caoutchouc dans lequel on souffle ;

2° Un tube de verre *b*, recourbé à angle obtus vers son extrémité qui

plonge dans la pissette dont elle effleure le fond. Cette courbure a pour objet de vider le liquide de la pissette, tenue debout ou inclinée, jusqu'à la dernière goutte. Un petit bout de tube de caoutchouc empêche le ballon d'être brisé quand on enfonce le tube *b*, un peu trop fort. A l'extérieur, le tube *b* est recourbé à angle aigu ; il porte un petit tube de caoutchouc dans lequel on engage un bout de verre effilé. Ce dispositif permet de diriger facilement où l'on veut le jet de la pissette et de faire varier à volonté la finesse du jet en changeant le petit bout du tube *c*.

Telle est la pissette vraiment pratique pouvant servir dans la plupart des cas, aussi bien pour l'eau que pour les autres liquides de lavage.

Dans le cas de la pissette à eau ammoniacale, il suffit d'adapter en *d* un tube de caoutchouc suffisamment long et terminé par une poire de caoutchouc au moyen de laquelle on souffle. Nous allons examiner plusieurs autres systèmes de pissettes qui peuvent rendre service dans certains cas particuliers.

238. A. *Fiole à jet de Berzélius* (fig. 102). — Il suffit de souffler fortement avec la bouche par le tube *a* en tenant le flacon vertical, puis de

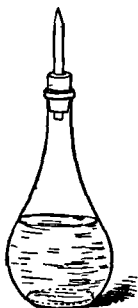


Fig. 102.
Pissette de Berzélius.
Environ 1/5 grandeur.

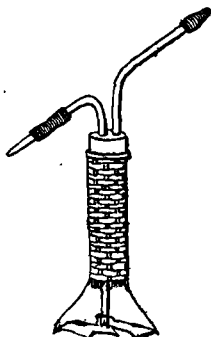


Fig. 103.
Pissette clissée.
Environ 1/6 grandeur.

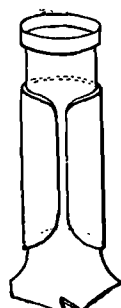


Fig. 104. — Poignées de caoutchouc remplaçant le clissage.
Environ 1/3 grandeur.



retourner vivement celui-ci ; la pression intérieure fait écouler le liquide avec assez de force pour faire un bon lavage de filtre.

239. B. *Pissette clissée pour lavages avec des liquides bouillants*. — Le col du ballon est garni d'osier tressé sur place. Ce système est excellent, mais il est assez coûteux, car il est inutilisable lorsqu'on vient à casser le ballon (fig. 103).

Il est bien préférable de le remplacer par une poignée en caoutchouc très épais que l'on fabrique très facilement en coupant un bout de

gros tube de caoutchouc toilé de façon à obtenir un carré dont on arrondit les angles (voir fig. 104).

240. C. *Pissette à tubulure de verre rodé.* — Système très propre, mais fragile et coûteux (fig. 105).

241. D. *Pissette à valve de Bunsen pour l'eau ammoniacale.* — Pissette ordinaire dont le bout, par lequel on souffle, porte à l'extrémité intérieure un bout de tube en caoutchouc fermé par un fragment de baguette de verre. Entre le bout du tube et la baguette, le tube en caoutchouc présente une petite incision qui fait soupape et empêche les vapeurs ammoniacales de revenir dans la bouche de l'opérateur. En

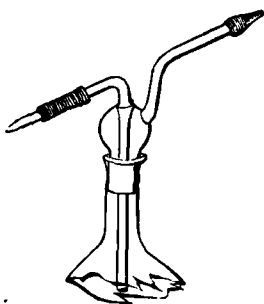


Fig. 105. — Pissette.
à tubulure de verre rodé.
Environ 1/4 grandeur.

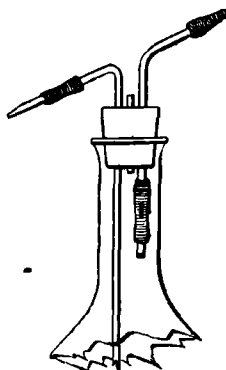


Fig. 106. — Pissette
à valve de Bunsen.
Environ 1/4 grandeur.

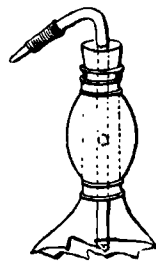


Fig. 107. — Pissette.
à poire de caoutchouc.
Environ 1/5 grandeur.

outre, le bouchon de caoutchouc est traversé par un troisième tube ouvert aux deux extrémités. Quand on veut obtenir un jet de liquide, on souffle et on bouche avec le doigt le petit tube; pour arrêter le jet de liquide, il suffit d'enlever le doigt (fig. 106).

242. E. *Pissette à poire soufflante montée sur le col du ballon.* — En tenant la pissette à la main, on comprime la poire, l'air est chassé à l'intérieur par un trou percé dans le col de la pissette et on obtient un jet. Système avantageux dans certains cas, mais assez coûteux (fig. 107).

Mesure des volumes.

243. 1° *Des corps solides.* — On n'a pas souvent l'occasion de mesurer le volume des corps solides, si ce n'est indirectement pour la détermination de leur densité.

244. 2° Des corps liquides. — Opération excessivement fréquente ; la volumétrie constitue une branche très importante de la chimie analytique. N'est-il pas absolument avantageux, par exemple pour l'analyse d'un minerai de fer, d'attaquer 10 grammes de minerai et de faire avec la solution un volume de un litre dont on prend autant de fois 100 centimètres cubes correspondant à 1 gramme que l'on veut doser de corps différents, au lieu de faire pour chaque détermination une pesée initiale et une attaque séparées ? La volumétrie permet de gagner beaucoup de temps sans rien sacrifier à l'exactitude. Les appareils employés pour la mesure des liquides varient avec le degré de précision que l'on veut obtenir et la destination des liquides mesurés.

1° *Mesure rapide et approximative.*

245. On prend pour cela des vases à large ouverture, tels que les éprouvettes à pied et les verres gradués avec ou sans pied. On se trouve fort bien des verres à pied (fig. 108), gradués, suivant leur dimension, de 50, 100, 200, 500 centimètres cubes, etc.

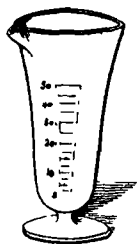


Fig. 108. — Verre à pied gradué. Environ 1/3 grandeur.

2° *Mesure exacte d'un volume déterminé de liquide.*

246. A. Pipettes jaugées. — Ce sont des tubes de verre qui portent vers leur milieu une ampoule d'un volume déterminé. On distingue la pipette jaugée à un seul trait vers la partie supérieure du tube : pour s'en servir, il faut la remplir de liquide jusqu'au niveau du trait marqué, puis laisser écouler le liquide (fig. 109).

Nous préférons la pipette à double trait de la figure 109. Le volume du liquide mesuré est délimité par deux traits de jauge. Il faut donc remplir la pipette jusqu'au trait supérieur et laisser écouler le liquide jusqu'à ce que son niveau affleure au trait de jauge inférieur¹.

247. B. Ballons jaugés. — Ce sont des ballons à fond plat dont la capacité peut varier de 50 centimètres cubes à 2 litres. Ils sont choisis de telle façon que le trait de jauge se trouve sur le col.

3° *Mesure exacte d'un volume variable.*

248. A. Pipettes graduées. — Ce sont des pipettes de faible dimension sur lesquelles sont marqués plusieurs traits de jauge correspondant à des

¹ La pipette à double trait présente un très grand avantage. En effet, si on vient à casser la pointe, ce qui arrive fréquemment, on peut en former une nouvelle sans que l'exactitude de la pipette soit compromise. On ne peut en faire autant avec la pipette à un seul trait.

volumes déterminés. Ces pipettes peuvent être faites avec de simples tubes cylindriques (*c*, fig. 109), ou bien, suivant l'idée ingénieuse de M. HOUZEAU, elles sont formées d'un certain nombre de petites ampoules renfermant chacune 1 centimètre cube de liquide, par exemple, de façon

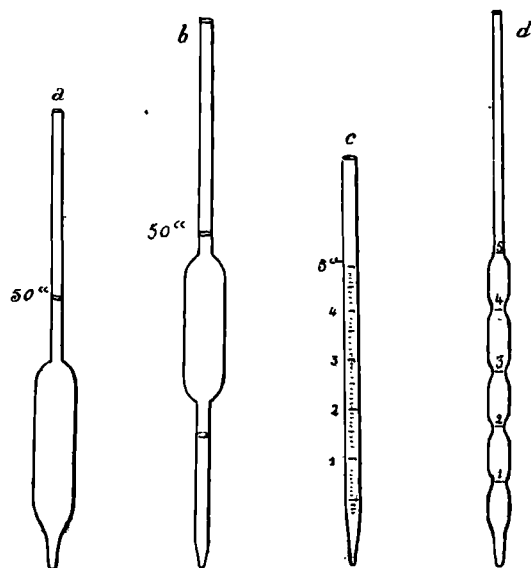


Fig. 109.

a, Pipette jaugée à 1 trait. — *b*, Pipette jaugée à 2 traits. — *c*, Pipette droite graduée. — *d*, Pipette à ampoules, de Houzeau.

Environ 1/5 grandeur.

que le trait de jauge se trouve sur les parties du tube restées cylindriques (*d*, fig. 109).

Nous employons à notre entière satisfaction ces pipettes depuis bien des années déjà pour le dosage du manganèse dans les aciers.

249. B. Burettes. — Ce sont des tubes de diamètre variable gradués sur toute leur longueur utile ; on les remplit de liquide que l'on fait écouler ensuite peu à peu par l'extrémité inférieure de la burette. Il existe une très grande diversité de burettes, nous citerons celles qui nous paraissent le plus pratiques.

1° Pour les liquides qui ne s'altèrent pas au contact du caoutchouc, la burette la plus simple est celle dite de MOHR dans laquelle l'écoulement du liquide est obtenu par la manœuvre d'une petite pince à ressort ou à vis (fig. 110, pince à vis).

2° Pour les liquides altérables par le contact de la matière organique

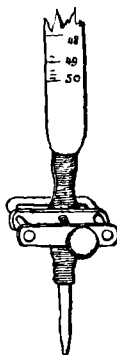


Fig. 110.
Burette de Mohr
avec pince à vis.
Environ 1/2 grandeur

on se sert de burettes à robinet de verre à clef (R, fig. 111) ou à cannelle (C, fig. 111). Ces dernières seront préférées toutes les fois que l'on devra faire le titrage à chaud, car le liquide contenu dans la burette est mieux préservé de l'action de la chaleur.

Quand on doit se servir fréquemment d'une même liqueur titrée, il est avantageux d'employer un dispositif spécial tel que celui qui a été imaginé par M. BERLEMONT, et que représente la figure 112. Le fonctionnement de cet appareil est très satisfaisant. La liqueur titrée est contenue dans le flacon F. Pour remplir la burette on presse la poire de caoutchouc, et l'air

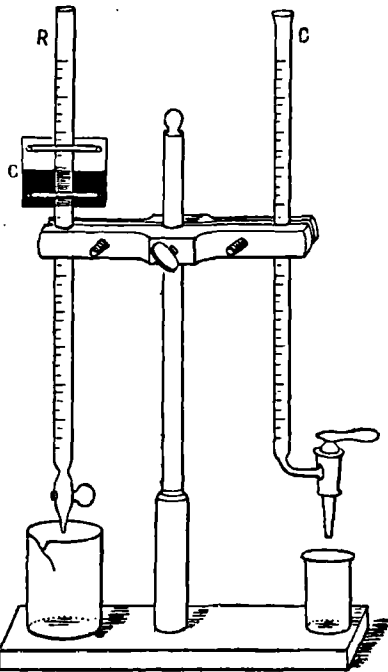


Fig. 111.
Burette à robinet R'. Burette à cannelle C.
Environ 1/7 grandeur.

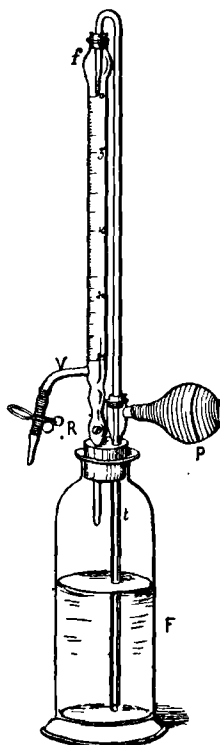


Fig. 112.
Burette de Berlemont.
Environ 1/6 grandeur.

* Pour faire coulisser le carton C le long de la burette, il suffit d'engager la burette à frottement dur entre le carton et deux cordelets de caoutchouc attachés avec des épingles, ou autrement en haut et en bas du carton que l'on peut fixer ainsi au point voulu afin de faciliter la lecture de la burette.

comprimé passe dans le flacon où il s'introduit par le trou *t* percé dans le tube le plus large. La pression ainsi produite oblige le liquide à s'élever par le petit tube ; il vient s'écouler dans la burette ; la mise au zéro est automatique et réglée par l'affleurement du tube effilé *f*.

On fait écouler la liqueur titrée au moyen de l'ajutage de verre muni d'une pince de Mohr qui peut être remplacée, pour les liqueurs sensibles au contact de la matière organique, par un robinet de verre. Le titrage terminé, s'il reste du liquide dans la burette, on le fait retomber dans le flacon en ouvrant le robinet R.

Au cours de l'ouvrage, on trouvera la description de plusieurs types de burettes répondant à des besoins déterminés.

250. Remarques. — I. Les burettes neuves sont généralement enduites de matières grasses qui nuisent à l'égouttement du liquide et à la lecture. Pour enlever cette matière grasse, on fait passer à plusieurs reprises dans la burette une solution tiède de soude caustique, puis on lave à l'eau distillée.

251. — II. La lecture des volumes exige une certaine pratique ; il faut autant que possible que la burette ou la pipette soit bien verticale, que le trait de jauge soit à la hauteur de l'œil de l'opérateur.

Pour les liquides *transparents*, nous lisons suivant la ligne inférieure du ménisque en ayant soin de placer derrière la burette un carton mi-blanc mi-noir ; on fait tangenter la courbe inférieure du ménisque, *très nettement accusée par cet artifice*, avec le rebord noir du carton, comme le montre la figure 141 ; on obtient de la sorte une grande précision dans la lecture. Celle-ci est grandement facilitée et rendue indépendante de toute appréciation du ménisque au moyen des flotteurs dont celui d'ERDMANN est un excellent type. Il suffit pour la lecture de noter la division de la burette qui coïncide avec le trait marqué sur le flotteur, ou qui s'en rapproche le plus (fig. 143).

Pour les liquides *opaques* nous prenons la ligne supérieure du ménisque très nettement marquée.

252. — III. Les pipettes sont placées sur des supports en bois de forme circulaire ou autre qui peuvent en contenir un certain nombre. Quant aux burettes, elles exigent des supports spéciaux qui varient avec la forme et la dimension de la burette. Pour donner plus de stabilité aux supports à burette, en même temps que pour assurer leur verticalité, nous clouons à la base du support une semelle de plomb épaisse de 3 ou 4 millimètres.

253. — IV. Les vases ou appareils jaugés ou gradués n'ont de valeur qu'autant qu'ils le sont exactement ; pour s'en assurer, il suffit de mesurer un cer-

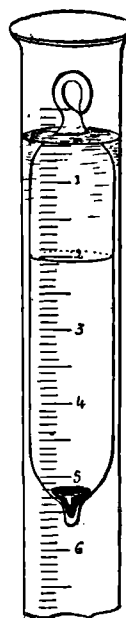


Fig. 143.
Flotteur
d'Erdmann.
Grandeur.

tain volume d'eau que l'on pèse ensuite¹; le poids obtenu doit correspondre au volume prélevé en ayant soin de tenir compte de la température.

254. *Nota.* — Un litre d'eau distillée à 15°C pèse 0^{kg},998. Un tableau placé à la fin de l'ouvrage donne le poids de 1 litre d'eau distillée à diverses températures.

255. *3° Corps gazeux.* — La mesure du volume des gaz est une opération d'autant plus importante que la plupart des analyses de gaz sont faites en volume. On emploie des éprouvettes et mesureurs de diverses formes. Dans tous les cas, il faut faire les lectures en maintenant le gaz à la pression atmosphérique. Les gaz, qui ne sont pas sensiblement solubles dans l'eau, sont mesurés sur la cuve à eau; les autres sont mesurés sur le mercure.

256. *Remarque.* — On a observé que certaines dissolutions salines ou acides retiennent moins de gaz dissous que l'eau distillée; il en est ainsi des solutions aqueuses de sel marin et d'acide chlorhydrique.

257. *Appareils employés.* — Les gaz sont mesurés dans des éprouvettes, des eudiomètres, des burettes diverses, etc., dont il sera question à propos de l'analyse des gaz.

Précipitation.

258. — Opération qui a pour objet de traiter un liquide contenant un ou plusieurs corps en dissolution, de manière à séparer un ou plusieurs de ces corps à l'état solide.

On y parvient soit en modifiant la température ou la concentration de la solution, soit en ajoutant un réactif qui forme avec les corps dissous un composé insoluble qui se précipite. Les précipitations doivent être faites dans des vases d'où l'on puisse enlever facilement le précipité. On emploie à cet effet soit des capsules de verre ou de porcelaine, soit des vases cylindriques avec ou sans bec.

On effectue les précipitations à chaud ou à froid, suivant la nature des précipités que l'on veut produire. C'est ainsi que pour le dosage du même élément, le phosphore, on détermine, à *chaud* entre 60 et 80°, la précipitation du phosphomolybdate d'ammoniaque, tandis que l'on opère à *froid* la précipitation du phosphate ammoniac-magnésien.

¹ Voir, pour le jaugeage, la graduation et la vérification des instruments de chimie, le Mémoire présenté par M. F. Dupont au premier Congrès international de chimie appliquée tenu à Bruxelles en 1894. Ce mémoire a été reproduit par la *Revue de chimie industrielle*, novembre 1894, p. 254-260.

D'une façon générale, l'agitation favorise la formation des précipités, surtout quand ceux-ci sont cristallins. Exemple : le chloroplatinate de potassium.

Siphonnage.

259. Opération qui a pour but de faire passer un liquide d'un vase supérieur dans un vase inférieur sans déplacer le vase supérieur.

Pour le siphonnage, on utilise la pression atmosphérique. Au cours des opérations analytiques, on pratique parfois le siphonnage pour séparer un liquide d'un corps solide, sans recourir à la filtration ou à la décantation proprement dite.

C'est surtout pour le transvasement des acides et de l'ammoniaque que le siphonnage rend de grands services. Aussi tenons-nous à signaler un appareil dont l'emploi peut éviter bien des accidents.

La figure 114 montre la disposition de l'appareil. Pour amorcer le siphon, il suffit de faire aspiration avec la poire de caoutchouc : l'acide monte dans le tube intérieur et le niveau s'établit dans le tube concentrique. Pour tirer de l'acide, on ouvre le robinet de verre. Le siphon reste amorcé jusqu'à ce que la tourie soit vide. De plus ce siphon sert de tube à niveau pour connaître la hauteur du liquide dans la tourie.

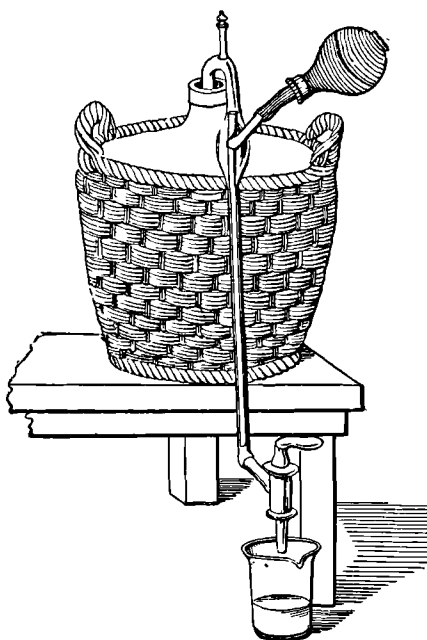


Fig. 114.

Vidange des acides par siphonnage.
Environ 1/20 grandeur.

Travail du verre.

260. Dans tous les laboratoires, on est fréquemment obligé, pour monter ou pour modifier un appareil, de courber, étirer, souder, soufler, etc., des tubes de verre. Il est bon que le chimiste soit exercé à ce genre de travaux, ce qui lui permet de monter lui-même très économiquement un grand nombre d'appareils.

On trouve dans le commerce tout ce que l'on peut désirer comme assortiment de tubes de verre et de cristal.

Dans les laboratoires qui ne possèdent pas le gaz, on peut faire des courbures et des étirages sur la flamme d'une lampe à alcool à double courant, on peut également se procurer un soufflet d'émailleur à pédale avec lampe à huile. Enfin, on assure qu'il est très aisé de courber des tubes de verre sur un bon feu de charbon de bois. Sans contredit l'emploi du gaz offre bien plus de facilités que les systèmes indiqués ci-dessus.

Avec le gaz il faut avoir pour travailler le verre :

261. 1° *Un chalumeau en cuivre*, dans lequel arrivent un courant de gaz pris sur la conduite et un courant d'air produit comme on le verra

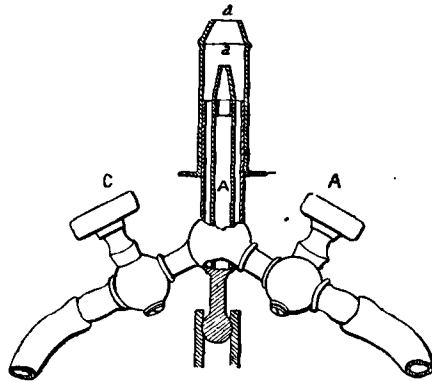


Fig. 115. — Chalumeau à gaz.

ci-dessous. La figure 115 montre la disposition intérieure d'un chalumeau articulé à gaz.

Le gaz arrive par le tube C et l'air est admis par le tube A. On règle l'intensité de la flamme au moyen des robinets et des ajustages *a*.

262. 2° *Une soufflerie* :

A. Dans beaucoup de laboratoires d'usines, on dispose d'une canalisation d'air comprimé sur laquelle on branche un tube conduisant au chalumeau.

263. B. *Soufflet d'émailleur*. — C'est un soufflet à pédale renfermé dans un cylindre de tôle qui porte une tablette de travail.

264. C. *Trompe soufflante*. — L'air, aspiré par les trompes qui font le vide, peut être emmagasiné dans un réservoir d'où il s'échappe avec

une pression suffisante pour actionner un chalumeau. Il existe plusieurs modèles de ces trompes qui peuvent être aspirantes et soufflantes ou seulement soufflantes. Parmi ces dernières nous signalerons la trompe soufflante de M. ADNET.

265. Remarque. — Le chalumeau à gaz est fréquemment employé pour faire les calcinations, les fusions ou les incinérations. Quand on veut réaliser la fusion du platine, on remplace l'air par un courant d'oxygène et enfin, pour fondre de fortes masses d'iridium, il faut substituer l'hydrogène au gaz d'éclairage et l'oxygène à l'air. On fond le platine et l'iridium dans des creusets taillés dans la chaux vive.

B. — OPÉRATIONS, RÉACTIFS NÉCESSAIRES

266. Dans les pages suivantes on trouvera la nomenclature des principaux réactifs et produits en usage dans les laboratoires d'analyses métallurgiques. Pour chacun de ces corps, nous avons indiqué : la formule atomique, la préparation, les usages et enfin l'essai de la pureté et, quand il y a lieu, la purification.

267. — Acétate de plomb. $\text{Pb} [(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2 + 3 \text{Aq}]$.

Préparation. — Le produit que l'on trouve dans le commerce est suffisant.

Usages. — Réactif de la voie humide. Employé pour imbiber le papier réactif qui sert à reconnaître l'hydrogène sulfuré et à évaluer la teneur de soufre dans les produits sidérurgiques, etc.

268. — Acétate de soude cristallisé. $(\text{NaC}^2\text{H}^3\text{O}^2 + 3 \text{Aq})$.

Préparation. — Existe dans le commerce. On peut aussi le préparer en saturant le carbonate de soude par l'acide acétique cristallisable et faisant évaporer jusqu'à cristallisation.

Usages. — On l'introduit dans une solution saline pour obtenir un sel de soude correspondant à l'acide existant avec production d'acide acétique libre. Exemple : séparation du fer et du manganèse, etc.

269. — Acétate d'urane. $\text{UC}^2\text{H}^3\text{O}^2 + 2 \text{Aq}$.

Préparation. — On le trouve dans le commerce. On peut l'obtenir aussi en partant du nitrate. Il suffit de neutraliser la solution de nitrate par un excès d'ammoniaque, puis de redissoudre le précipité jaune d'oxyde d'urane en ajoutant peu à peu de l'acide acétique jusqu'à ce que la solution soit redevenue limpide.

Usages. — Employé sous forme de liqueur titrée pour doser l'acide phosphorique. Réactif très sensible des ferrocyanures solubles.

270. — Acétate de zinc. $Zn (C^2H^3O^2)^2 + 5 Aq.$

Préparation. — On le trouve dans le commerce en beaux cristaux, blancs.

Usages. — On l'emploie en solution faiblement acidulée par l'acide acétique pour retenir le soufre sous forme de sulfure de zinc dans le dosage du soufre par le procédé ROLLET-CAMPREDON.

Essais. — Quand on doit oxyder le soufre pour le doser à l'état de sulfate de baryte, il faut s'assurer que la solution d'acétate de zinc ne renferme pas de sulfate.

271. — Acide acétique. Densité = 1,04. $C^2H^4O^2.$

Préparation. — On prendra de préférence l'acide acétique cristallisable du commerce.

Usages. — Sert à produire des sels métalliques dans lesquels on veut éviter la présence des acides minéraux libres. Exemple : dosage du soufre par le procédé ROLLET-CAMPREDON. Dosage du cuivre par l'iodure de potassium.

Essais. — Pas d'odeur empyreumatique après saturation par le carbonate de soude, pas de précipité, après dilution, avec l'azotate d'argent, l'azotate de baryte. Après neutralisation par l'ammoniaque, il ne doit pas brunir avec le sulfhydrate d'ammoniaque (métaux dissous), ne doit pas décolorer le permanganate de potasse; sinon il contient des matières empyreumatiques.

Purification. — Distiller dans une cornue de verre après avoir ajouté de l'acétate de soude.

272. — Acide arsénieux. $As^2O^3.$

Préparation. — On le trouve dans le commerce à l'état de masse blanche suffisamment pure.

Usages. — Sert pour la fixation du titre de la liqueur d'iode employée pour doser l'arsenic.

Essais. — Chauffé dans un tube ouvert, il doit se volatiliser sans donner de résidu et en produisant un anneau blanc aisément détachable du tube.

273. — Acide azotique. Densité = 1,41. — $AzO^3H.$

Usages. — Dissolvant oxydant.

Essais. — Incolore, doit se volatiliser sans résidu. Étendu d'eau, il ne doit pas donner de précipité par l'azotate d'argent ou l'azotate de baryte (HCl et SO^4H^2). Si l'acide étendu de 5 fois son volume d'eau et d'une petite quantité d'iodure de potassium et d'empois d'amidon pro-

duit une coloration bleue, c'est qu'il renferme d'autres composés oxygénés de l'azote. A la lumière solaire, l'acide azotique pur jaunit par suite de la formation de vapeurs nitreuses.

Purification. — Étendre légèrement l'acide sans que la densité soit plus faible que 1,31. Ajouter une petite quantité de nitrate d'argent, laisser déposer le chlorure. Décanter, ajouter un peu de salpêtre bien pur et distiller en condensant les vapeurs d'acide.

274. — Acide carbonique. CO^2 .

Préparation. — On l'obtient aisément par l'action de l'acide chlorhydrique sur le carbonate de chaux. On peut employer pour cela les appareils continus indiqués pour la préparation de l'hydrogène sulfuré.

Usages. — On l'emploie sous forme de courant gazeux pour le dosage du soufre par le procédé ROLLET-CAMPREDON, etc.

275. — Acide citrique. $\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^7$, H^2O .

Préparation. — Existe dans le commerce en cristaux de pureté suffisante.

Usages. — Sert, comme l'acide tartrique, à tenir en dissolution les oxydes de fer et l'alumine en vue de précipiter l'acide phosphorique combiné à ces oxydes.

276. — Acide chlorhydrique. Densité = 1,20. HCl .

Préparation. — Acide pur du commerce. Quand on a besoin d'un courant d'acide chlorhydrique gazeux, on l'obtient en chauffant dans un ballon un mélange de sel marin et d'acide sulfurique fort et pur.

Usages. — Dissolvant; sert aussi comme réactif pour la précipitation de l'argent. Gazeux, il volatilise à chaud certains corps: exemple, séparation de l'oxyde de fer et de l'alumine.

Essais. — Incolore, se vaporise sans résidu. Coloration jaune indique la présence du chlorure de fer. Ne doit pas bleuir l'iodure de potassium amidonné (Cl ou Fe Cl^3), ni décolorer l'iodure d'amidon (SO^2). La présence de SO^3 est indiquée par précipitation avec Ba Cl^2 en liqueur étendue.

277. — Acide chromique. CrO^3 .

Préparation. — On le trouve dans le commerce en beaux cristaux rouges.

Usages. — Agent oxydant énergique employé pour le dosage du carbone total dans les produits sidérurgiques.

Essais. — Il doit être exempt de matières organiques.

278. — Acide fluorhydrique. HF.

Préparation. — On trouve dans le commerce de l'acide fluorhydrique pur contenu dans des bouteilles de gutta-percha.

Usages. — On l'emploie pour la désagrégation des silicates et des borates, la volatilisation de SiO_2 , etc.

Essai. — L'acide fluorhydrique chauffé dans une capsule de platine doit se vaporiser sans laisser aucun résidu. Il ne faut jamais négliger de faire cet essai, car l'acide du commerce est rarement pur.

279. — Acide molybdique. MoO_3 .

Préparation. — Existe dans le commerce.

Usages. — Il sert surtout à préparer la liqueur molybdique employée pour la précipitation du phosphore.

280. — Acide oxalique. $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + 2 \text{Aq.}$

Préparation. — Dans le commerce, on peut se procurer de l'acide oxalique cristallisé pur.

Usages. — Employé parfois pour prendre le titre des liqueurs de permanganate.

Essais. — Les cristaux doivent être brillants sans présenter de tendance à s'effleurir. Calcinés dans une capsule de platine, ils ne laissent aucun résidu quand ils sont exempts de sels fixes.

281. — Acide phosphorique. Anhydride (P_2O_5). Vitreux (POH^3).

Préparation. — On les trouve dans le commerce.

Usages. — Entrent dans la préparation des liqueurs employées pour le dosage du carbone total par le procédé WILSON.

282. — Acide pyrogallique. $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$.

Préparation. — On le trouve dans le commerce.

Usages. — Sert à préparer le pyrogallate de potasse employé pour l'absorption de l'oxygène dans l'analyse des gaz.

283. — Acide sulfurique. $\text{D} = 1,84$. SO_4H_2 .

Préparation. — Prendre l'acide pur à 66 du commerce ($\text{D} = 1,84$). Par dilution avec de l'eau distillée on obtient les acides à divers degrés de concentration.

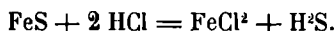
Usages. — Usage fréquent comme dissolvant. Comme réactif pour la précipitation du plomb et de la baryte. Comme absorbant de l'eau dans les appareils de dessiccation.

Essais. — Incolore. Sans action sur le FeSO_4 (absence de AzO^3H). Le liquide étendu d'eau ne doit pas donner de précipité par l'hydrogène sulfuré (Pb, As). Il doit se volatiliser sans laisser de résidu.

Purification. — Étendre l'acide de quatre fois son volume d'eau. Faire passer un courant d'hydrogène sulfuré et laisser déposer quelques jours. Décanter le liquide clair et distiller.

284. — *Acide sulfhydrique.* H²S.

Préparation. — Traiter le sulfure de fer que l'on trouve dans le commerce par l'acide chlorhydrique :



On emploie à cet effet des appareils intermittents ou continus. Parmi ces derniers, il convient de citer l'appareil de KIPP dont on trouvera plusieurs applications au cours de l'ouvrage, et l'appareil de M. DE KONINCK¹.

Usages. — Le courant d'hydrogène sulfuré ou la solution aqueuse de ce gaz sont utilisés pour séparer les métaux sous forme de sulfures insolubles. Il agit aussi comme réducteur.

Purification. — L'acide sulfhydrique préparé par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure de fer contient presque toujours de l'hydrogène libre dont la présence n'est pas nuisible.

285. — *Acide sulfureux.* SO²H dissolution.

Préparation. — On reçoit dans l'eau distillée le courant d'acide sulfureux qui se dégage quand on dissout le cuivre à chaud dans l'acide sulfurique. Il est plus économique de préparer l'acide sulfureux en faisant agir le charbon de bois à chaud sur l'acide sulfurique. Il se produit en même temps de l'acide carbonique dont la présence dans la plupart des cas n'est pas nuisible.

Usages. — Employé pour ramener au minimum les sels de peroxyde de fer.

286. — *Acide tartrique.* C⁴H⁶O⁶.

Préparation. — Acide du commerce.

Usages. — Pour tenir en dissolution, en présence des alcalis, divers métaux tels que : fer, manganèse, aluminium. Il se forme un tartrate double qui est soluble. Il empêche la décomposition des sels d'antimoine par un excès d'eau.

Essais. — Doit être exempt de chaux. On s'en assure au moyen de l'oxalate d'ammoniaque.

287. — *Alcool.* C²H⁶O.

Préparation. — L'alcool ordinaire à 90° se trouve dans le commerce.

¹ Pour la description de cet appareil rationnel, voir l'ouvrage de M. DE KONINCK souvent cité, p. 573.

On prépare l'alcool absolu par macération et distillation de l'alcool à 90° avec du chlorure de calcium.

Usages. — Dissolvant, réducteur de l'acide chromique, liquide de lavage, etc.

Essai. — Volatil sans résidu, sans action sur les papiers réactifs.

288. — *Aluminium.* Al.

Préparation. — On le trouve dans le commerce en plaques de pureté suffisante.

Usages. — Il peut servir pour précipiter un assez grand nombre de métaux de leurs dissolutions.

289. — *Amidon.* C⁶H¹⁰O⁵.

Préparation. — On le trouve dans le commerce en morceaux ou en poudre de pureté convenable.

Usages. — Employé sous forme d'empois comme réactif de l'iode avec lequel il donne une coloration bleue magnifique d'iodure d'amidon qui apparaît avec les moindres traces d'iode. Inversement, l'iodure d'amidon est employé comme réactif pour caractériser la présence des corps qui absorbent l'iode comme l'hyposulfite de soude, l'acide sulfureux, etc.

290. — *Ammoniaque.* AzH³.

Préparation. — On trouve dans le commerce des solutions concentrées d'ammoniaque suffisamment pure.

Usages. — On l'emploie pour neutraliser les acides et pour séparer, à l'état de précipité, les oxydes hydratés insolubles dans un excès de réactif, c'est-à-dire ne formant pas avec l'ammoniaque des sels doubles solubles. Exemples : précipitation de l'oxyde de fer et de l'aluminé ; séparation du cuivre et du nickel, etc.

Essais. — Incolore, volatil sans résidu. Saturée par AzO³H, elle ne doit pas donner de précipité par l'azotate d'argent et le chlorure de baryum, pas plus que par l'hydrogène sulfuré.

Neutralisée par l'acide chlorhydrique étendu, elle doit donner un liquide incolore et inodore. Le plus souvent, l'ammoniaque pure du commerce donne dans ces conditions une coloration rouge, fait nuisible dans certains cas, notamment pour la recherche de petites traces de cuivre par le ferrocyanure.

291. — *Antimoniate de potasse* (Grenu). K²H²SbO⁷ + Aq.

Préparation. — Existe dans le commerce.

Usages. — En solution aqueuse, il sert à distinguer le chlorure de

sodium, avec lequel il donne un précipité cristallin, du chlorure de potassium qui ne produit aucun précipité.

292. — Argent métallique. Ag. Argent fin.

Préparation. — C'est de l'argent chimiquement pur que l'on prépare soi-même par la réduction du chlorure, ou bien que l'on achète dans le commerce sous forme de feuilles minces.

Usages. — Employé pour établir le titre de la solution de sel marin pour le dosage de l'argent par la méthode de Gay-Lussac. Sert aussi pour l'inquartation des alliages riches en or et platine et pour les essais des minerais d'or par la voie sèche.

Observations. — Il faut conserver les feuilles d'argent à l'abri des vapeurs sulfhydriques qui les brunissent en produisant à leur surface un sulfure d'argent.

293. — Arséniate ammoniaco-magnésien. $Mg^2 (AzH^4)^2 As^3 O^8 + Aq.$

Préparation. — On le prépare en précipitant une solution d'arséniate de soude, par un léger excès de mixture magnésienne en présence d'une forte proportion d'ammoniaque. Le précipité cristallin d'arséniate ammoniaco-magnésien est filtré, lavé à l'eau ammoniacale et desséché. On le conserve tel.

Usages. — Par la calcination, ce sel fournit du pyroarséniate de magnésie $Mg^2 As^2 O^7$ qui contient 48,297 p. 100 de son poids d'arsenic. Le pyroarséniate est un composé bien défini que nous préférons à tout autre pour obtenir un poids bien déterminé d'arsenic en vue de vérifier la liqueur titrée d'iodè.

294. — Azotate d'ammoniaque. $(AzH^4) AzO^3.$

Préparation. — On le trouve dans le commerce en cristaux purs ; il est d'ailleurs facile à préparer en neutralisant l'acide azotique par l'ammoniaque.

Usages. — Agent d'oxydation pour la voie sèche. En se décomposant par la chaleur, il forme du protoxyde d'azote. Précieux pour achever de brûler les filtres de papier.

Essais. — Doit se volatiliser sans laisser aucun résidu sur la lame de platine.

295. — Azotate d'argent. Ag $AzO^3.$

Préparation. — On le trouve cristallisé et pur dans le commerce.

Usages. — Réactif indispensable servant à reconnaître les diverses sortes de sels. On l'emploie aussi pour caractériser et doser les chlorures, etc.

Essais. — Doit être exempt de cuivre, la liqueur additionnée d'un excès d'ammoniaque demeurera incolore.

296. — Azotate de baryte. $Ba (AzO^3)^2$.

Préparation. — On le trouve cristallisé et pur dans le commerce.

Usages. — Réactif très important servant à caractériser les divers sels. Employé aussi pour précipiter les sulfates. Pour cet usage, l'azotate de baryte est préférable au chlorure qui donne avec le plomb, l'argent et le mercure au minimum, un précipité insoluble de chlorure capable d'induire en erreur.

297. — Azotate de cobalt. $Co (AzO^3)^2 + 6 Aq$.

Préparation. — On le trouve dans le commerce.

Usages. — On emploie sa dissolution pour les essais au chalumeau. Cette dissolution chauffée au rouge avec divers corps infusibles forme avec eux des composés de couleur parfois très nette et caractéristique : exemple, l'oxyde de zinc donne avec ce réactif une belle coloration verte.

298. — Azotate mercurieux. $(Hg^2AzO^3)^2 + 2 Aq$.

Préparation. — On traite une partie de mercure par une partie d'acide azotique à 1,2 de densité. On enlève les cristaux d'azotate de mercure et on les dissout dans l'eau additionnée de 1/16 d'acide azotique en plaçant au fond des flacons une petite quantité de mercure.

Usages. — Employé comme réducteur.

Essais. — Ne doit pas contenir de sel de bi-oxyde de mercure, ce dont on s'assure en précipitant le mercure par l'acide chlorhydrique, puis dans la liqueur filtrée on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui ne doit pas donner de précipité de sulfure mercurique.

299. — Azotate de potasse. $KAzO^3$.

Préparation. — C'est le salpêtre ou nitre que l'on trouve dans le commerce dans un état de pureté suffisante.

Usages. — Réactif et agent de la voie sèche. On l'emploie pour les essais d'argent, d'or, etc. C'est un oxydant très énergique.

300. — Azotite de potasse. $KAzO^2$.

Préparation. — On le trouve dans le commerce. On peut également le préparer en fondant une partie de salpêtre dans une marmite en fonte avec deux parties de plomb. On chauffe au rouge naissant pendant une demi-heure, puis on épuise par l'eau et on élimine le plomb par l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré. On évapore le filtrat qui donne de l'azotite de potasse.

Usages. — Employé pour reconnaître le cobalt et le séparer du nickel et pour rechercher les iodures.

Essais. — Traité par l'acide sulfurique, il doit donner un dégagement de vapeurs nitreuses.

301. — *Baryte (hydrate).* $\text{Ba}(\text{OH})^2$.

Préparation. — On le trouve dans le commerce. On peut le préparer aussi au moyen de la Withérite ou carbonate de baryte. C'est une poudre blanche que l'on conserve à l'abri du contact de l'air.

Usages. — On l'emploie pour le dosage de l'acide carbonique libre dans les eaux, etc.

302. — *Bicarbonate de soude.* NaHCO^3 .

Préparation. — Existe à l'état de pureté dans le commerce.

Usages. — Sert à déterminer un dégagement d'acide carbonique; quand on veut créer une atmosphère de ce gaz dans un récipient; on l'emploie aussi pour neutraliser les acides.

303. — *Bichlorure de mercure.* HgCl^2 .

Préparation. — Existe dans le commerce à l'état de pureté.

Usages. — Réactif des sels de protochlorure d'étain, des iodurés, etc.

304. — *Bichromate de potasse.* $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$.

Préparation. — Existe dans le commerce à l'état de pureté.

Usages. — Sert pour préparer les liqueurs titrées de bichromate employées pour le dosage du fer; est également utilisé pour séparer la baryte de la strontiane, pour caractériser divers sels métalliques, notamment le plomb, etc.

305. — *Bioxyde de baryum.* BaO^2 .

Préparation. — On le trouve dans le commerce.

Usages. — Sert à préparer l'eau oxygénée. On l'emploie aussi, suivant les indications de M. SANIER, pour l'attaque des ferrochromes conjointement avec le peroxyde de sodium.

306. — *Bisulfate de potasse.* KHSO^4 .

Préparation. — On en trouve sous forme de plaquettes fondues dans le commerce. On peut également le préparer en chauffant quatre-vingt-sept parties de sulfate neutre de potasse et quarante-deux parties d'acide sulfurique pur. On chauffe au rouge sombre pour obtenir une masse bien fondue que l'on coule dans des capsules de platine.

Usages. — Très utile pour les attaques par la voie sèche. Il dissout les corps qui résistent aux réactifs de la voie humide, tels que l'alumine calcinée, l'acide titanique, le fer chromé, etc.

307. — Bisulfite d'ammonium. $(\text{AzH}^3) \text{SO}^3\text{H}$.

Préparation. — On le trouve dans le commerce ; on peut également le préparer soi-même en faisant passer un courant d'acide sulfureux dans une solution d'ammoniaque.

Usages. — Employé comme réducteur. Pour cet usage nous lui préférons l'acide sulfureux.

308. — Borax, Biborate de soude. $\text{Na}^2\text{B}^4\text{O}^7$.

Préparation. — On emploie le borax calciné ou anhydre du commerce.

Usages. — Essais au chalumeau. Sur le fil de platine il donne avec les oxydes métalliques des perles dont la couleur est souvent caractéristique du métal qui l'a fournie.

D'un usage courant dans les essais par la voie sèche pour scorifier les oxydes métalliques.

309. — Brome. Br.

Préparation. — On le trouve dans le commerce. On prépare l'eau de brome en plaçant 20 ou 30 centimètres cubes de brome au fond d'un flacon d'un demi-litre que l'on remplit d'eau et que l'on agite. L'eau se sature de brome.

Usages. — Oxydant énergique employé pour précipiter le manganèse, pour transformer le sulfure d'arsenic en acide arsénique, etc.

Purification. — On obtient du brome pur en agitant le produit commercial avec une solution de bromure de potassium qui lui enlève le chlore, puis en le rectifiant par distillation sur de l'oxyde de zinc qui retient l'iode (DE KONINCK).

310. — Brucine. $\text{C}^{23}\text{H}^{16}\text{Az}^2\text{O}^4$.

Préparation. — On la trouve dans le commerce.

Usages. — Réactif très sensible de l'acide azotique libre avec lequel il donne une belle coloration rouge.

311. — Carbonate d'ammoniaque. $(\text{Az H}^3)^2 \text{CO}^3$.

Préparation. — Existe dans le commerce.

Usages. — Est employé à la place du carbonate de soude pour précipiter certains oxydes métalliques ; de cette manière, on n'introduit aucun sel fixe dans la solution.

Sert aussi à séparer la baryte, la chaux et la strontiane de la magnésie, à séparer le sulfure d'arsenic du sulfure d'antimoine. Nous l'employons à la place de l'ammoniaque au cours du dosage de l'arsenic dans les produits sidérurgiques, etc.

Essais. — Doit se volatiliser sans laisser de résidu sur la lame de platine.

312. — Carbonate de baryte. — BaCO_3 .

Préparation. — On trouve dans le commerce du carbonate de baryte satisfaisant.

Usages. — Employé pour séparer dans une liqueur exempte de sulfates certains oxydes métalliques précipitables par ce réactif (oxyde de fer et alumine), d'autres oxydes qui ne le sont pas, tels que les oxydes de zinc, de manganèse, de chaux, de magnésie, etc.

313. — Carbonate de chaux. CaCO_3 .

Préparation. — Le carbonate de chaux, ordinaire ou calcaire, marbre blanc, spath d'Islande, existe en abondance dans la nature. Le carbonate de chaux précipité se trouve dans le commerce. C'est une poudre blanche très fine.

Usages. — Le calcaire est employé pour la préparation de l'acide carbonique.

Quant au carbonate de chaux précipité, il est employé à la place du carbonate de baryte pour le dosage du phosphore dans les produits sidérurgiques, et pour le dosage des alcalis par la méthode LAWRENCE-SMITH.

Essais. — Il importe de s'assurer que le carbonate de chaux précipité est exempt de phosphates et d'alcalis fixes.

314. — Carbonate de potasse. K_2CO_3 .

Préparation. — On le trouve dans le commerce sous forme de poudre blanche déliquescente.

Usages. — Seul ou mélangé au carbonate de soude, il sert pour la désagrégation des silicates, le dosage du soufre par le procédé ESCHKA.

On s'assure de sa pureté de la même manière que pour le carbonate de soude.

315. — Carbonate de soude. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cristallisé, Na}_2\text{CO}_3 + 3 \text{ Aq} \\ \text{Sec, Na}_2\text{CO}_3. \end{array} \right.$

Préparation. — On trouve ces sels dans le commerce.

Usages. — Employé dans la voie sèche pour désagréger ou scorifier les minerais. Avec le manganèse, il donne un manganate vert caractéristique. Dans la voie humide, il sert de réactif pour saturer les acides et précipiter la plupart des oxydes.

Essais. — Il faut s'assurer qu'il ne contient pas de sulfate, de chlorure

et surtout de *phosphate*. On trouve cette dernière impureté en saturant le carbonate par l'acide azotique et précipitant par la liqueur molybdique.

316. — Charbon.

Préparation. — Réactif réducteur. On prend pour cela du charbon de bois ou du coke aussi purs de cendres que possible ; on les pulvérise, on les tamise et on les conserve pour l'usage.

Usages. — Employé comme réducteur dans les essais d'argent, d'or, d'étain, etc.

317. — Chaux (hydrate). $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Préparation. — On obtient l'eau de chaux en éteignant de la chaux vive au moyen de l'eau dont on ajoute ensuite un excès. On filtre rapidement et on conserve dans des flacons bien pleins pour éviter l'action de l'acide carbonique de l'air.

Usages. — Employée pour reconnaître l'acide carbonique, pour précipiter la magnésie, etc.

318. — Chaux sodée.

Préparation. — C'est de la chaux vive imprégnée de soude caustique ; on peut la préparer soi-même, mais c'est une opération longue et fastidieuse. On trouvera dans le commerce de la chaux sodée granulée à la grosseur voulue.

Usages. — On l'emploie pour le dosage de l'azote dans les combustibles et les matières organiques. On l'utilise aussi pour absorber l'acide carbonique.

319. — Chlorate de potasse. KClO_3 .

Préparation. — Existe dans le commerce, sous un état satisfaisant de pureté.

Usages. — Agent oxydant précieux pour peroxyder le fer, pour précipiter le manganèse. On l'utilise pour la préparation de l'oxygène.

Essais. — Quand on l'emploie pour l'oxydation du soufre dans les procédés de dosage de ce métalloïde par oxydation directe, il doit être absolument exempt de sulfate.

320. — Chlore. Cl .

Préparation. — On utilise le chlore sous forme de courant gazeux ou comme solution aqueuse. On obtient le chlore par l'action de l'acide chlorhydrique sur le bi-oxyde de manganèse.

Usages. — Sous forme de courant pour séparer à chaud certains métalloïdes ou métaux volatils à l'état de chlorure.

Comme solution aqueuse, c'est un réactif pour la recherche du brome de l'iode. Agit comme oxydant en s'emparant de l'hydrogène tandis que l'oxygène est mis en liberté.

Essais. — Ne doit contenir ni acide chlorhydrique, ni brome. On reconnaît ce dernier en agitant l'eau de chlore avec du zinc en poudre fine et du sulfure de carbone; ce dernier se colore en brun.

Purification. — Pour retenir l'acide chlorhydrique dans un courant de chlore, on fait passer le courant sur du bioxyde de manganèse.

321. — Chlorure d'ammonium. AzHCl .

Préparation. — Existe dans le commerce à l'état de pureté suffisante.

Usages. — Sert à maintenir en dissolution divers oxydes avec lesquels il forme des sels solubles, tels que le manganèse, la magnésie, etc.

On l'emploie aussi pour précipiter le platine; pour imprégner les filtres afin d'en resserrer les pores pour obtenir un liquide clair, ainsi que pour doser les alcalis dans les terres réfractaires par la méthode de LAWRENCE SMITH.

322. — Chlorure de calcium. Sec, CaCl^2 ; cristallisé, $\text{CaCl}^2 + 6 \text{Aq}$.

Préparation. — On les trouve dans le commerce.

Usages. — Réactif précieux des sels organiques. Il est surtout employé à l'état sec comme corps desséchant par suite de la facilité avec laquelle il absorbe la vapeur d'eau.

323. — Chlorure de cuivre (Sous-). Cu^2Cl^2 .

Préparation. — On l'obtient en solution en agitant parties égales d'ammoniaque et de solution de chlorure d'ammonium avec de la tournure de cuivre.

En chauffant un excès de tournure de cuivre avec l'acide chlorhydrique fort et ajoutant un excès d'eau, il se dépose du sous-chlorure en poudre blanche. On la recueille et on la conserve à l'abri de l'air qui l'altère, et de la lumière qui la noircit comme le chlorure d'argent.

Usages. — La solution de chlorure cuivreux dans l'ammoniaque est employée pour absorber l'oxyde de carbone dans l'analyse des gaz; elle sert aussi à caractériser l'acétylène.

324. Chlorure de cuivre et de potassium. $2 [\text{KCl}]\text{CuCl}^2, 2\text{H}^2\text{O}$.

Préparation. — On le trouve dans le commerce sous forme de cristaux bleu verdâtre de pureté satisfaisante.

Usages. — On l'emploie pour dissoudre le fer en vue de séparer le carbone pour doser ce métalloïde par combustion.

Essais. — Il doit être exempt de toute trace de matière organique ou résidu organique susceptible de donner du carbone en s'oxydant par l'acide chromique.

325. — *Chlorure d'or.* HCl , AuCl^3 .

Préparation. — On l'obtient facilement par dissolution de l'or dans l'eau régale. On étend la liqueur et on ajoute un excès de sulfate de fer. L'or réduit se dépose en une poudre brune que l'on recueille et que l'on redissout ensuite dans l'eau régale. On évapore la solution au bain-marie et on reprend par l'eau.

Usages. — Réactif des sels de protoxyde d'étain.

326. *Chlorure de platine.* 2HCl , PtCl^4 .

Préparation. — On l'obtient en dissolvant du fil ou des rognures de platine dans l'eau régale. On opère dans une fiole à ouverture étroite en remplaçant l'acide chlorhydrique à mesure qu'il est détruit. Finalement on évapore au bain-marie et on reprend par l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique.

Usages. — Employé pour précipiter le chlorure de potassium et d'ammonium à l'état de chloroplatinate cristallin insoluble dans l'alcool.

327. — *Chlorure de sodium.* NaCl .

Préparation. — Sel marin ou sel gemme. On le trouve dans le commerce.

Usages. — Sert principalement à préparer une liqueur titrée pour le dosage de l'argent par le procédé GAY-LUSSAC. On l'emploie aussi pour obtenir un courant de gaz acide chlorhydrique en le traitant par l'acide sulfurique à chaud. Il est également employé dans les essais de la voie sèche comme *couverture*.

328. — *Chromate de plomb.* PbCrO^3 .

Préparation. — On le prépare aisément comme suit. Précipiter une solution claire d'acétate de plomb par un léger excès de bichromate de potasse. Le précipité jaune est lavé par décantation, puis recueilli sur grand filtre, desséché, détaché et fondu dans un creuset de terre. Le chromate fondu est coulé en plaquettes que l'on concasse, pulvérise et tamise. On garde la poudre fine.

Usages. — Employé dans l'analyse élémentaire des houilles pour oxyder l'hydrogène et le carbone et aussi pour retenir l'acide sulfureux avec lequel il forme du sulfate de plomb.

NOTA : On peut revivifier le chromate ayant déjà servi en l'humectant d'acide azotique desséchant et fondant comme ci-dessus.

329. — Citrate d'ammoniaque. — Dissoudre 400 grammes d'acide citrique cristallisé, à froid, par une quantité suffisante d'ammoniaque à 22° B. Compléter le volume à 1 litre avec de l'ammoniaque.

330. — Cuivre électrolytique, cuivre en tournure.

Préparation. — On trouve ces métaux dans le commerce.

Usages. — Le cuivre électrolytique provient du dépôt galvanoplastique. Il est pur. On l'emploie pour prendre le titre des liqueurs d'iodure de potassium, de cyanure de potassium, etc. Quant au cuivre rouge en tournure, sa pureté importe beaucoup moins; il sert pour caractériser les nitrates, pour préparer de l'acide sulfureux, etc.

331. Cyanure de potassium. KCy.

Préparation. — Existe dans le commerce.

Usages. — Sert à préparer une liqueur titrée pour le dosage du cuivre.

Intervient aussi dans le dosage du nickel. Sert à précipiter le palladium.

Essais. — Doit se dissoudre complètement dans l'eau en donnant une liqueur bien claire.

332. — Eau distillée. H²O.

Préparation. — Quand on dispose d'un jet de vapeur, on en condense une partie. Sinon, on distille de l'eau ordinaire au moyen d'un alambic de cuivre et d'un serpentín réfrigérant en étain.

Essais. — Incolore, inodore, ne laisse aucun résidu par l'évaporation. Neutre aux papiers réactifs. Insensible au nitrate d'argent (chlore), au chlorure de baryum (acide sulfurique), à l'oxalate d'ammoniaque (chaux). Ne doit pas décolorer, à l'ébullition avec l'acide sulfurique, le permanganate potassique.

Usages. — Dissolvant le plus employé. Sert pour les préparations des réactifs, les dilutions, les lavages, etc.

333. Eau oxygénée. H²O².

Préparation. — On en trouve dans le commerce qui peut convenir pour les besoins de l'analyse.

Usages. — Employée comme réactif oxydant pour caractériser le chrome dans les chromates. On l'utilise aussi pour le titrage de l'acide permanganique, pour le dosage du soufre, etc.

Essais. — Doit se volatiliser sans résidu sur la lame de platine. Pour le dosage du soufre il faut tenir compte de l'acide sulfurique qu'il renferme presque toujours.

334. — Eau régale.

Préparation. — Mélange d'une partie d'acide azotique pur et concentré et de trois parties d'acide chlorhydrique fort et pur.

Usages. — Dissolvant puissant, très fréquemment employé. Exemples : dissolution du fer, du platine, oxydation des sulfures avec production d'acide sulfurique et de chlorure du métal, etc.

335. — Étain. Sn.

Préparation. — Existe dans le commerce à l'état de pureté suffisante.

Usages. — On l'emploie pour précipiter et caractériser l'antimoine dans les dissolutions qui contiennent en même temps de l'étain.

336. — Éther. C²H⁴O.

Préparation. — Celui que l'on trouve dans le commerce est généralement suffisant.

Usages. — Peu employé si ce n'est en mélange avec l'alcool pour laver les précipités des chloroplatinates alcalins.

337. — Fer. Fe.

Préparation. — Dans le commerce, on trouve du fil de fer fin d'un usage très convenable.

Usages. — Pour titrer les liqueurs de permanganate de potasse en vue du dosage du fer, de la chaux, etc. On prend un fil de clavecin que l'on dissout dans les acides. Il importe, au préalable, de faire l'analyse du fil que l'on achète en une botte d'un seul bout. On tient compte du total des impuretés qu'il renferme. Généralement le fil d'acier extra-doux contient 99,50 p. 100 de fer.

Le fer peut aussi servir à reconnaître le cuivre; ce dernier métal se dépose sur le fer avec sa couleur caractéristique.

338. — Ferricyanure de potassium. [K³Fe²Cy¹²].

Préparation. — Existe dans le commerce à l'état de pureté suffisante.

Usages. — Réactif précieux pour caractériser les sels de zinc, etc. On l'emploie aussi pour constater la complète peroxydation du fer. Pour ce dernier usage, il doit être absolument exempt de ferrocyanure, ce dont on s'assure en mettant la dissolution de ferricyanure au contact d'un persel de fer. Il ne doit pas se produire de précipité ni de coloration bleue.

339. — Ferrocyanure de potassium. [K⁴Fe Cy⁶ + 3 Aq].

Préparation. — Existe dans le commerce en cristaux très purs.

Usages. — Réactif très important qui sert à caractériser le fer, le cuivre, etc.

340. — *Fluorhydrate de fluorure d'ammonium.* AzH^+F^- , HF .

Préparation. — Sursaturer par l'ammoniaque de l'acide fluorhydrique. On chauffe doucement et on filtre dans un entonnoir de gutta-percha. La solution est évaporée à siccité dans une capsule de platine.

Usages. — Désagrégation des silicates en vue d'y doser les alcalis.

341. — *Flux blanc et flux noir.* Employés pour les essais par la voie sèche.

Le *flux blanc* est obtenu en faisant détoner des quantités égales de salpêtre et de bitartrate de potasse.

Le *flux noir* est obtenu en faisant détoner une partie de salpêtre et trois parties de tartre ; il en résulte du carbonate de potasse intimement mélangé à un excès de carbone très divisé.

342. — *Formiate de soude.* NaCHO_2 .

Préparation. — On le trouve dans le commerce. On peut également le préparer soi-même en neutralisant l'acide formique avec une lessive de soude pure.

Usages. — Réducteur énergétique employé au cours du dosage des alcalis pour décomposer le chloroplatinate de potassium ou d'ammonium en produisant du platine métallique.

343. — *Glycérine.* $\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^3$.

Préparation. — Existe dans le commerce.

Usages. — On l'emploie pour préparer l'acide formique par chauffage et distillation dans une cornue de verre avec de l'acide oxalique.

344. — *Hydrogène.* H .

Préparation. — On l'obtient par l'action du zinc en grenailles sur l'acide chlorhydrique dans des appareils à production continue.

Usages. — Employé pour le dosage du soufre par le procédé ROLLET-CAMPREDON. On l'utilise aussi pour calciner le sulfure de manganèse à l'abri de l'air au creuset de ROSE.

Essais. — Dans la plupart des cas, l'hydrogène doit être purifié et desséché. On y parvient en le faisant passer dans les solutions de nitrate d'argent et sur du chlorure de calcium.

345. — *Hyposulfite de soude.* $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3 + 5\text{H}^2\text{O}$.

Préparation. — On le trouve dans le commerce en cristaux de pureté suffisante.

Usages. — Sert à préparer diverses liqueurs titrées, notamment pour le dosage du soufre, du cuivre, etc. On l'emploie aussi comme réactif au cours du dosage de l'arsenic, cuivre, etc.

346. — Iode. I.

Préparation. — On trouve dans le commerce de l'iode bi-sublimé de pureté suffisante. On peut aussi le préparer soi-même en resublimant l'iode ordinaire. A cet effet, on broie l'iode avec un sixième de son poids d'iodure de potassium, on dessèche la masse et on chauffe progressivement en condensant les vapeurs d'iode dans un entonnoir. Les impuretés restent avec l'iodure.

Usage. — Sert pour la préparation de liqueurs titrées avec lesquelles on dose le soufre, l'arsenic, etc.

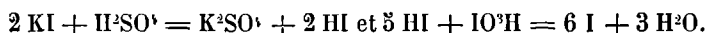
Essais. — L'iode pur doit se volatiliser sans laisser de résidu fixe.

347. — Iodure de potassium. KI.

Préparation. — Existe dans le commerce à l'état de sel cristallisé de pureté suffisante.

Usages. — Réactif important pour caractériser le plomb, le mercure, etc. Il sert aussi à précipiter le cuivre et à favoriser la dissolution de l'iode.

Essais. — Il doit être exempt d'iodates, ce que l'on reconnaît en ajoutant un peu de sel dans l'acide sulfurique ; l'iodure s'y dissout en donnant une liqueur incolore s'il est exempt d'iodate. Dans le cas contraire, on obtient une coloration brune due à un dégagement d'iode.



348. — Liqueur molybdique. — Dissoudre 150 grammes d'acide molybdique dans 700 centimètres cubes d'ammoniaque, verser lentement, en évitant tout échauffement, dans 2.550 centimètres cubes d'acide azotique de densité 1,20.

349. — Litharge. PbO.

Préparation. — On la trouve dans le commerce en paillettes qui peuvent convenir.

Usages. — Employée comme agent oxydant pour les essais par voie sèche, essais d'argent, essais d'or, ainsi que pour déterminer le pouvoir calorifique des combustibles par la méthode BERTHIER.

Essais. — La litharge contient presque toujours de l'argent ; quand la présence de ce métal est nuisible, il faut en déterminer exactement la teneur et en tenir compte.

350. — Magnésie calcinée. Mg O.

Préparation. — On la trouve dans le commerce.

Usages. — D'un emploi fréquent pour le dosage du soufre dans les combustibles par le procédé ESCHKA.

Essais. — Pour cet usage, la magnésie doit être exempte de sulfates. Si on ne peut s'en procurer de suffisamment pure, il faut déterminer la teneur en soufre et en tenir compte.

351. — Magnésium. Mg.

Préparation. — On le trouve dans le commerce sous forme de ruban.

Usages. — On peut l'employer pour la précipitation successive du cuivre et du zinc dans l'analyse des laitons, suivant la méthode de M. WARREN.

352. — Mercure. Hg.

Préparation. — On le trouve dans le commerce.

Usages. — Il sert à alimenter la cuve à mercure et le réservoir de l'appareil WILBORGH pour le dosage du carbone dans les produits de la sidérurgie. On l'emploie aussi pour la préparation de l'azotate de protoxyde de mercure.

353. — Mixture magnésienne.

Préparation. — On la prépare en dissolvant 150 grammes de chlorure de magnésium et 150 grammes de chlorure d'ammonium dans une quantité d'eau suffisante pour faire 1 litre de solution. Laisser déposer quelques jours et filtrer.

354. — Oxalate d'ammoniaque cristallisé $[(\text{AzH}^+)^2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} - 2\text{Aq}]$.

Préparation. — On en trouve dans le commerce dont la pureté est garantie.

Usages. — Sert surtout à caractériser et à doser la chaux.

Essais. — Le sel doit se volatiliser sur une lame de platine sans laisser de résidu fixe.

355. — Oxychlorure de plomb.

Préparation. — On fond ensemble 3 parties de litharge et une partie de chlorure de plomb. La masse fondue est coulée, réduite en poudre et tamisée.

Usages. — Employé de préférence à la litharge dans les essais pour la détermination du pouvoir calorifique des combustibles par la méthode de BERTHIER.

356. — Tétraoxyde de bismuth. Bi^2O^3 .

Préparation. — On le trouve dans le commerce ; on peut aussi le préparer soi-même en fondant dans une capsule de fer un mélange de sous-nitrate de bismuth avec son poids de chlorate de potasse et deux fois son poids de soude caustique ; puis on lave jusqu'à disparition de la réaction alcaline ; on achève d'enlever la soude par digestion avec de l'acide nitrique à 5 p. 100. On lave ensuite avec de l'eau acidulée et finalement avec de l'eau pure (CARNOT).

Usages. — On l'emploie à la place de l'oxyde puce de plomb pour transformer le manganèse en acide permanganique.

357. — Oxyde de cuivre. CuO .

Préparation. — On le trouve dans le commerce à l'état de poudre et de grains de grosseur convenable. On peut aussi le préparer soi-même en traitant le cuivre par l'acide nitrique et chauffant jusqu'à décomposition du nitrate.

Usages. — Sert pour l'analyse élémentaire des combustibles.

Essais. — Par l'action de la chaleur, il ne doit donner aucun dégagement de vapeur d'eau ni d'acides.

357 bis. Remarque. — On peut régénérer l'oxyde de cuivre partiellement réduit au cours des analyses en le chauffant avec de l'acide nitrique, évaporant et calcinant comme ci-dessus. Il suffit, somme toute, de lui rendre l'oxygène qu'il a cédé, sans modifier son état physique.

358. — Oxyde de plomb (puce). PbO^2 .

Préparation. — On le trouve dans le commerce.

Usages. — Recherche du manganèse qu'il transforme en acide permanganique violet rouge.

Essais. — Faire un essai à blanc pour s'assurer qu'il ne renferme pas de manganèse.

359. — Oxyde de zinc précipité. ZnO .

Préparation. — On le trouve dans le commerce sous forme de poudre blanche qui doit être douce au toucher.

Usages. — Employé pour précipiter l'oxyde de fer au cours du dosage du manganèse dans les produits sidérurgiques.

Essais. — L'oxyde de zinc essayé dans les conditions du dosage du manganèse ne doit pas décolorer le permanganate de potasse.

Quelques essais à blanc permettent de tenir compte, quand il y a lieu, de l'impureté du réactif.

360. — Oxygène. O .

Préparation. — On le prépare en chauffant un mélange, par parties

égales, de chlorate de potasse et de bioxyde de manganèse que l'on peut remplacer par du sable grossier.

100 grammes de chlorate de potasse fournissent 27 litres d'oxygène. On recueille ce gaz dans un gazomètre. Pour préparer en grandes quantités l'oxygène, il est prudent d'employer une cornue de fonte à chapiteau mobile et réuni à la panse par un lutage en plâtre qui n'offre pas grande résistance. Dans le cas d'un dégagement trop brusque, le couvercle se soulève sans explosion.

Usages. — On emploie l'oxygène sous forme de courant gazeux dans l'analyse élémentaire des combustibles, et pour la détermination de leur pouvoir calorifique au moyen de la bombe MALHER, pour alimenter le chalumeau à gaz, quand on veut obtenir de très fortes températures.

361. Remarque. — Depuis quelques années, on trouve dans le commerce de l'oxygène comprimé renfermé dans des réservoirs métalliques très épais, d'un excellent usage.

362. — Papiers réactifs. — On les trouve dans le commerce. On peut aussi les préparer soi-même en plongeant des bandelettes ou des feuilles de papier à filtrer, de grain régulier, dans les solutions appropriées.

Nous citerons :

Les papiers de tournesol (voir Tournesol), le papier de curcuma ;

Le papier à l'acétate de plomb ;

Le papier ozonométrique : plonger le papier dans une solution d'iodure de potassium à 5 p. 100, additionnée de quelques gouttes d'empois d'amidon ;

Le papier à l'iodate de potasse : tremper le papier dans une solution formée de :

Empois	1 partie
Eau	20 —
Iodate de potasse	1 —

Sert pour reconnaître les acides azoteux et sulfureux.

363. — Perchlorure de fer. Fe^2Cl^6 .

Préparation. — On l'obtient aisément en dissolvant du fil de fer dans l'eau régale et évaporant presque à sec pour chasser l'acide azotique. On peut aussi dissoudre dans l'acide chlorhydrique et peroxyder le fer en faisant passer un courant de chlore dont on chasse l'excès par l'ébullition.

Usages. — Réactif précieux pour caractériser certains acides organiques et l'acide ferro-cyanhydrique, On l'emploie aussi pour précipiter

les phosphates ou arséniate en liqueur ammoniacale et les séparer des sels alcalins.

Essais. — Ne doit pas contenir de sel de protoxyde de fer, ce que l'on reconnaît à ce que le ferricyanure ne donne pas de précipité ni de coloration bleue.

364. — *Permanganate de potasse.* $K Mn O_4$.

Préparation. — Existe dans le commerce en cristaux chimiquement purs.

Usages. — Réactif précieux que l'on peut employer sous forme de liqueur titrée pour doser le fer, le manganèse, la chaux, le phosphore, l'antimoine, etc.

365. — *Peroxyde de sodium.* Na_2O_2 .

Préparation. — On le trouve dans le commerce sous forme de poudre blanc jaunâtre très hygrométrique.

Usages. — Agent oxydant de la plus grande énergie agissant par la voie sèche. Employé depuis peu de temps, avec succès, pour l'attaque du minerai de chrome (fer chromé), des pyrites, ainsi que pour le dosage du soufre dans les houilles.

Essais. — Quand on l'utilise pour le dosage du soufre, il faut s'assurer au préalable s'il ne contient pas de sulfate.

366. — *Phénolphtaléine.* $CO^{20}H^4O^4$.

Préparation. — On peut se procurer ce réactif dans le commerce sous forme de poudre jaunâtre.

Usages. — On dissout 1 partie de ce corps dans 100 parties d'alcool. On obtient ainsi une solution à peu près incolore qui est insensible à l'action des acides et qui *vire au rouge vif franc*, très net, à la lumière artificielle aussi bien qu'à la lumière du jour, sous l'influence des bases minérales.

367. — *Phosphate d'ammoniaque.* $(AzH^3)^2 HPO^4$.

Préparation. — On le trouve cristallisé et suffisamment pur.

Usages. — Nous l'employons comme réactif de préférence au phosphate de soude, car il n'introduit pas dans les solutions de base fixe. Sert notamment pour la précipitation de la magnésie.

368. — *Phosphomolybdate d'ammoniaque.*

Préparation. — On l'obtient en précipitant une solution de phosphate d'ammoniaque par un excès de liqueur molybdique. Le précipité jaune est recueilli sur un filtre, desséché, détaché et conservé dans un flacon bien bouché.

Usages. — On l'emploie pour établir le titre de la liqueur de soude caustique servant à doser le phosphore par la méthode alcalimétrique.

369. — Pierre ponce, potassique ou sulfurique.

Préparation. — La *ponce potassique* s'obtient en dissolvant une partie de potasse caustique dans trois ou quatre parties d'eau ; on chauffe la solution un peu au-dessus de 100° et on y verse des petits fragments de pierre ponce de grosseur convenable pour absorber le liquide, puis on agite dans un flacon pour granuler les petits fragments.

Usages. — Sert pour absorber l'acide carbonique.

La *ponce sulfurique* est préparée de la même façon en projetant la ponce dans l'acide sulfurique chaud.

Usages. — Sert pour retenir la vapeur d'eau.

370. — Plomb pauvre. Pb.

Préparation. — On trouve dans le commerce du plomb pauvre en capsules ou en lames.

Usages. — Employé dans les essais de coupellation pour faciliter la scorification et l'absorption des métaux alliés à l'argent, à l'or et au platine.

Essais. — Le plomb pauvre peut contenir une certaine quantité d'argent, on la détermine par quelques essais à blanc et on en tient compte dans les essais réels.

371. — Potasse. KOH.

Préparation. — On trouve dans le commerce de la potasse à la chaux impure, de la potasse à l'alcool suffisamment pure pour la plupart des besoins de l'analyse.

Usages. — Employée dans la voie sèche pour désagréger les minerais de chrome, pour dissoudre l'alumine et la séparer du peroxyde de fer, etc. ; dans la voie humide, pour précipiter les oxydes hydratés insolubles dans un excès de cette base, notamment l'oxyde de nickel.

Essais. — La potasse doit être exempte d'alumine ; on reconnaît la présence des métaux par l'action du sulfure d'ammonium.

372. — Protochlorure d'étain cristallisé. $\text{SnCl}_2 + 2 \text{Aq}$.

Préparation. — On le trouve dans le commerce.

Usages. — Sert à la préparation d'une liqueur titrée pour le dosage du fer au maximum d'oxydation. Réactif pour la recherche de l'or et des sels de bi-oxyde de mercure.

373. — Réactif de Nessler.

Préparation. — On le prépare en dissolvant 50 grammes d'iodure de potassium dans 50 centimètres cubes d'eau chaude; on ajoute une solution aqueuse chaude de bichlorure de mercure jusqu'à ce que le précipité rouge qui se forme cesse de se dissoudre. Après filtration, on mélange le liquide avec une solution de 150 grammes de potasse dans 300 centimètres cubes d'eau. On étend à 1 litre; on ajoute environ 5 centimètres cubes de solution de bi-chlorure. On laisse déposer le précipité et on décante; conserver dans des flacons bien bouchés.

Usages. — Sert à caractériser des traces d'ammoniaque qui produisent une coloration jaune ou brune.

374. — Sable tamisé.

Préparation. — On prend du sable de rivière bien sec que l'on tamise de façon à éviter les grains trop gros et la poudre trop fine. A cet effet on ne conserve que le sable qui passe à travers le tamis à 100 mailles par centimètre carré et restant sur le tamis à 400 mailles par centimètre carré.

375. — Savon.

Préparation. — Le savon blanc dit de Marseille convient parfaitement.

Usages. — Préparation de la liqueur hydrotimétrique.

376. — Sel de phosphore. $[\text{Na} (\text{Az A}') \text{HPhO}^4] + 4 \text{Aq.}$

Préparation. — Phosphate double de soude et d'ammoniaque cristallisé.

Usages. — Chauffé sur le fil de platine, il perd son eau, puis l'ammoniaque; il reste du métaphosphate de soude très fusible qui se combine aux oxydes métalliques en produisant des perles colorées qui sont souvent plus belles que celles obtenues avec le borax.

377. — Silice. SiO^2 .

Préparation. — On prend du quartz pur des verreries, on l'étonne en le chauffant au rouge et en le projetant dans l'eau, puis on le pulvérise et on le passe au tamis très fin.

Usages. — Employée comme fondant acide.

378. — Soude. NaOH .

Préparation. — On trouve dans le commerce la soude à la chaux qui est impure, la soude à l'alcool suffisamment pure pour la plupart des opérations, et enfin la soude du sodium qui est chimiquement pure.

Usages. — La soude est employée dans la plupart des cas pour les mêmes usages que la potasse.

379. — Soufre en fleurs. S.

Préparation. — On le trouve dans le commerce.

Usages. — Employé au cours du dosage du cuivre à l'état de sulfure ; sert aussi à la préparation du sulfure de fer, etc.

380. — Spath fluor. CaF_2 .

Préparation. — C'est le fluorure de calcium Ca F_2 . On prend du spath naturel cristallisé et pur que l'on réduit en poudre fine.

Usages. — Employé pour désagréger les silicates en vue d'y rechercher les alcalis. Dans les essais de la voie sèche il agit comme fondant. Il sert aussi pour nettoyer les objets de platine qu'il polit sans les rayer, sa dureté étant sensiblement la même que celle du métal.

381. — Sucre.

Préparation. — On le trouve suffisamment pur dans le commerce.

Usages. — Employé comme réducteur de la voie sèche et de la voie humide, notamment dans ce dernier cas, pour le dosage du phosphore par le procédé rapide du laboratoire de Pittsburgh.

382. — Sulfate de chaux cristallisé. $\text{CaSO}_4 + 2 \text{Aq}$.

Préparation de la solution. — Faire digérer à froid dans de l'eau distillée des cristaux de gypse réduits en poudre fine ; on décante la liqueur claire.

Usages. — Sert à reconnaître l'acide oxalique et à distinguer la baryte et la strontiane de la chaux.

383. — Sulfate de cuivre cristallisé. $\text{CuSO}_4 + 5 \text{Aq}$.

Préparation. — On le trouve dans le commerce en beaux cristaux bleus suffisamment purs.

Usages. — Employé pour dissoudre le fer dans le dosage du carbone par le procédé WILBORG. Réactif des ferrocyanures, des arsénates, des arsénites, etc.

384. — Sulfate de fer. $\text{Fe SO}_4 + 7 \text{Aq}$.

Préparation. — Existe dans le commerce sous forme de cristaux verdâtres très nets.

Usages. — Agit comme réducteur et comme réactif ; pour précipiter l'or de ses dissolutions, pour caractériser les ferrocyanures, etc.

Essais. — Le sulfate de fer s'oxyde rapidement à l'air, les cristaux se recouvrent d'une couche de rouille brune. La dissolution de ce sel se conserve bien en présence d'un excès d'acide sulfurique.

385. — Sulfate de fer et d'ammoniaque. $\text{Fe (Az H}_4)_2 \text{SO}_4 + 6 \text{Aq}$
dit sel de МОНН).

Préparation. — Existe dans le commerce en cristaux vert pâle de pureté convenable.

Usages. — Comme ce sel est très peu altérable et qu'il contient environ le 1/7 de son poids de fer, on l'emploie souvent, suivant le conseil de Mohr, pour titrer la liqueur de permanganate de potasse.

Essais. — Il doit être parfaitement exempt de sel de peroxyde de fer; il ne doit pas rougir la solution de sulfocyanure de potassium.

386. — *Sulfate de potasse.* K^2SO^4 .

Préparation. — Existe dans le commerce.

Usages. — Pour précipiter la baryte à l'état de sulfate quand on ne peut employer l'acide sulfurique.

387. — *Sulfocyanure de potassium.* $KCyS$.

Préparation. — Existe dans le commerce.

Usages. — Réactif par excellence des sels de peroxyde de fer. On l'utilise aussi pour le dosage du cuivre.

388. — *Sulfure d'ammonium.* $(AzH^4)^2S$.

Préparation. — On le trouve dans le commerce. Si on tient à le préparer soi-même, on prend trois volumes d'une solution d'ammoniaque et on y fait passer jusqu'à refus un courant d'hydrogène sulfuré. Puis on ajoute deux volumes d'ammoniaque et on conserve pour l'usage dans des flacons bien bouchés.

Usages. — Réactif fort important. Il précipite tous les métaux à l'état de sulfures dont les uns sont solubles et les autres insolubles dans un excès de réactif. On l'emploie notamment pour séparer l'étain, l'arsenic, l'antimoine du plomb, etc.

389. Remarque. — Dans les solutions de chrome et d'alumine le sulfure d'ammonium ne produit pas de sulfure; il se forme des oxydes hydratés.

390. — *Sulfure de carbone.* CS^2 .

Préparation. — Le sulfure de carbone rechloré du commerce est convenable.

Usages. — Pour séparer l'iode libre et aussi pour dissoudre le soufre mélangé aux sulfures.

391. — *Sulfure de fer.* FeS .

Préparation. — On le trouve dans le commerce en débris de plaques épaisses, semi-métalliques, d'un brun violacé. On peut l'obtenir par la fusion de la fleur de soufre et de la limaille de fer.

Usages. — Employé pour la préparation de l'hydrogène sulfuré par

l'action de l'acide chlorhydrique au moyen des appareils intermittents ou continus déjà signalés.

392. — Sulfure de sodium. Na_2S .

Préparation. — Existe dans le commerce où on le trouve en gros cristaux incolores.

Usages. — Sert à préparer la liqueur titrée de sulfure de sodium employée pour le dosage du zinc. On le substitue parfois au sulfure d'ammonium pour séparer l'étain du cuivre, car le sulfure de ce dernier métal est moins soluble dans le sulfure de sodium que dans le sulfure d'ammonium.

393. — Sulfure de zinc précipité. ZnS .

Préparation. — On le trouve dans le commerce sous forme de poudre blanche suffisamment pure.

Usages. — Employé pour la précipitation des métaux (cuivre, arsenic, etc.) au cours du dosage de l'arsenic dans les produits de la sidérurgie par le procédé PATTINSON modifié par l'auteur.

Essais. — Il doit se dissoudre dans l'acide chlorhydrique étendu au demi sans donner le moindre louche.

394. — Tartre brut.

Préparation. — On le trouve dans le commerce. C'est un mélange de crème de tartre et de matières organiques diverses déposées en même temps.

Usages. — Employé à la place de la crème de tartre pour les essais de plomb par la voie sèche.

395. — Tournesol.

Préparation. — Dans le commerce, on trouve la teinture de tournesol en grains bleu foncé. Pour préparer une liqueur sensible et des papiers bleu, rouge et rouge-violet, on opère comme suit. On fait digérer deux parties de tournesol avec six parties d'eau en chauffant; puis on filtre. On partage la liqueur filtrée en deux parties égales; dans l'une, on ajoute peu à peu de l'acide sulfurique étendu jusqu'à ce que la liqueur vire au rouge vineux (teinture violette), puis on y ajoute la partie bleue mise de côté. On obtient ainsi la teinture bleue. Pour avoir la teinture rouge, on ajoute de l'acide sulfurique étendu de façon à produire le rouge pelure d'oignon.

Il est bon de boucher partiellement la liqueur rouge vineux.

Il suffit de plonger, dans chacune de ces trois teintures placées dans des cuvettes photographiques, des feuilles de papier à filtrer que l'on fait ensuite égoutter et sécher en les suspendant à des cordelettes. On

les découpe en petites bandes que l'on conserve dans des boîtes ou des flacons bien bouchés à l'abri des vapeurs acides ou ammoniacales. On sait que le papier bleu vire au rouge par un acide et qu'ensuite le papier rouge vire au bleu sous l'action des bases ; le papier violet est également sensible aux acides qui le rougissent et aux bases qui le bleuissent.

396. — Zinc distillé pur, zinc ordinaire.

Préparation. — On trouve dans le commerce du zinc en grenailles de pureté suffisante.

Usages. — Le zinc ordinaire est surtout employé pour la production de l'hydrogène par la décomposition de l'eau.

Le zinc distillé pur sert à précipiter certains métaux par simple déplacement et à rechercher l'arsenic au moyen de l'appareil de MARSH.

Essais. — Le zinc distillé pur doit être exempt d'arsenic ; on s'en assure par un essai à blanc en dissolvant le métal dans l'acide sulfurique de pureté éprouvée ; on ne doit pas obtenir de taches au moyen de l'appareil de MARSH.

397. Remarque. — Le zinc pur se dissout difficilement dans les acides purs ; on facilite le dégagement en formant un couple voltaïque. A cet effet, on ajoute une petite quantité de sulfate de cuivre en dissolution. Il en résulte du cuivre métallique qui forme un couple avec le zinc.

398. — Produits divers. — En dehors des produits cités dans cette longue liste, on devra se procurer une petite quantité de chacun des éléments que l'on peut avoir besoin de rechercher afin d'étudier *de visu* leurs réactions caractéristiques et faire quelques essais de dosage. On prendra le métalloïde ou le métal lui-même, ou bien un de leurs composés solubles ou facilement solubles.

Voici un aperçu des éléments de cette catégorie :

Métalloïdes.

Sélénium.

Tellure.

Métaux.

Antimoine.

Palladium.

Cadmium.

Rhodium.

Iridium.

Ruthénium.

Nickel.

Titane.

Or (en feuilles et en lames).

Tungstène.

Osmium.

Vanadium.

399. Remarques. — I. Les principaux réactifs en dissolution pourront être contenus dans des flacons de même dimension disposés en gradins dans une boîte à réactifs.

400. — II. Tous les appareils et produits nécessaires pour les recherches qualitatives au chalumeau seront de préférence renfermés dans une boîte spéciale, dite boîte de chalumeau, dont il existe des types très complets et très ingénieux, notamment le modèle imaginé par M. TERREIL.

ANNEXES

401. — Parmi les réactifs qu'il est utile de se procurer, bien qu'ils ne soient pas fréquemment employés, nous citerons :

Le xanthate de potasse. — Séparation du nickel et du cobalt.

L'hyposulfate de soude. — Séparation du zinc et du nickel.

Le méthyl-orange. — En solution aqueuse rouge orangé, virant au rouge pourpre par l'action des acides minéraux.



CHAPITRE III

ANALYSE ET ESSAI DES COMBUSTIBLES

SOMMAIRE

Généralités sur l'emploi des combustibles dans la métallurgie.

Analyse chimique immédiate. — Dosage de l'eau hygroscopique. — Dosage des cendres. — Dosage des matières volatiles. — Dosage du carbone fixe. — Dosage du soufre. — Dosage du chlore. — Appréciation du pouvoir agglutinant. — Recherches relatives à l'altération des houilles. — Examen et analyse des cendres. — Dosage du phosphore dans les cendres. — Degré de fusibilité des cendres.

Analyse chimique élémentaire. — Dosage du carbone et de l'hydrogène. — Dosage de l'azote. — Dosage de l'oxygène.

Détermination du pouvoir calorifique des combustibles. — 1° Par l'obus calorimétrique de M. Malher. — 2° Par le procédé Berthier. — 3° D'après l'analyse immédiate. — 4° D'après l'analyse élémentaire. — Exemples d'analyses.

Généralités relatives à l'emploi des combustibles dans la métallurgie.

402. Presque toutes les opérations métallurgiques exigent, directement ou indirectement, l'emploi de combustibles ; aussi l'examen de ces matières doit-il tenir une bonne place dans les préoccupations du chimiste métallurgiste qui aura surtout à examiner la houille et le coke.

En effet, la consommation du bois et du charbon de bois se restreint de plus en plus. Quant à la tourbe, au lignite et à l'anhracite, ils ne sont employés que sous certaines conditions locales.

La houille destinée à la carbonisation en vue de la fabrication du coke sera le plus souvent menue ; elle doit produire un coke dur et brillant.

Pour les gazogènes, on prend, de préférence, du charbon *tout-venant*, c'est-à-dire composé de menu et de morceaux moyens et gros. Enfin aux foyers de chaudières et aux fours à réchauffer on passe des houilles de nature et de composition très diverses, suivant le tirage dont on dispose et le système de fours adoptés.

Quant au coke, il est consommé en très grandes quantités, comme réducteur, dans les hauts fourneaux, les fours à vent, les cubilots, etc.

403. Observation. — Lorsque, dans une fourniture de combustible, la proportion de gros morceaux est stipulée, on la vérifie en criblant des quantités importantes de combustible (environ une tonne) à divers moments du déchargement ou dans diverses parties du lot. Les dimensions et l'inclinaison des cribles ou des grilles doivent être nettement spécifiées sur le contrat. Généralement, on compte comme menu toutes les portions qui traversent une grille dont les barreaux sont espacés de 25 à 35 millimètres.

ANALYSE CHIMIQUE

L'examen chimique d'un combustible peut comporter :

404. 1° L'analyse immédiate, c'est-à-dire la détermination des groupes principaux de matières que l'on peut isoler par une opération simple, telle que l'incinération, la distillation, etc.

On obtient de la sorte la totalité des cendres, la totalité du carbone fixe et, par différence, la totalité des matières volatiles sans se préoccuper des proportions relatives de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote qui ont fourni les matières volatiles.

On complète généralement l'analyse immédiate par le dosage de l'humidité, du soufre, etc.

405. 2° L'analyse élémentaire fournit les teneurs des divers éléments constitutifs du combustible (hydrogène, carbone, etc.) sans donner aucune indication sur la manière dont se comportent ces éléments au cours de l'utilisation du combustible.

En résumé, l'analyse immédiate donne des indications rapides sur la meilleure façon d'utiliser les combustibles, tandis que l'analyse élémentaire permet de déterminer la nature de la houille en vue d'en faire l'étude scientifique.

Dosage de l'eau hygroscopique ou humidité.

406. Principe. — Expulser l'eau hygroscopique par la raréfaction de l'air ou par l'action de la chaleur. Le poids de l'eau est déterminé par différence ou par pesée directe en la retenant, au moyen de l'acide sulfurique fort, par exemple.

L'élimination de l'eau par le vide étant une opération très longue, on agit habituellement par le chauffage. Il devrait donc suffire de chauffer à l'étuve à 100-110° C. une certaine quantité de houille jusqu'à

poids constant ; la différence entre les poids reconnus avant et après dessiccation donnerait la proportion d'eau expulsée. Dans la pratique on ne peut pas toujours opérer ainsi, car il existe des houilles facilement altérables par l'action de la chaleur et le contact de l'air. Ce sont les houilles flambantes et les houilles grasses. Les premières peuvent dégager des matières volatiles ; les secondes peuvent s'oxyder au contact de l'air, à la température où l'on pratique la dessiccation : dans un cas comme dans l'autre, les résultats fournis par le chauffage direct à l'air se trouvent faussés.

A. — Dégagement de matières volatiles à basse température.

407. MUCK¹ recommande de doser l'humidité des houilles dans un courant d'hydrogène jusqu'à ce que l'on obtienne la constance du poids. Il ne faut pas dépasser la température 100° C., car la houille commence à dégager des matières volatiles à une température qui dépasse de peu 100° C.

B. — Absorption d'oxygène.

408. MUCK, dans l'ouvrage déjà cité, dit à ce sujet : « Il faut opérer la dessiccation dans un courant d'hydrogène, car, déjà à 100° C., il y a, dans un courant d'air, oxydation partielle du charbon. »

M. MAHLER a signalé² l'absorption de l'oxygène par certaines houilles grasses chauffées à 120° C. C'est ainsi qu'une houille grasse de Commentry, maintenue pendant huit jours à 120° C., a gagné 10 p. 100 de son poids. Pour les houilles maigres, l'oxydation est plus lente.

Nous n'avons pas encore eu l'occasion de constater, au cours de l'examen des charbons qui nous ont été soumis, d'augmentations aussi sensibles du poids des combustibles par absorption d'oxygène. Il est vrai qu'on n'a pas chauffé jusqu'au voisinage de 120° C., ainsi que le conseillent divers auteurs (notamment BALLING, HENRICHS, KRECHEL) : on s'est contenté de maintenir la température entre 100 et 105° C., ce qui est bien suffisant pour effectuer la dessiccation.

Voici les résultats d'une expérience faite sur un échantillon de houille grasse de Lens donnant :

Matières volatiles	27.20
Cendres	8.70
Carbone fixe	64.10
	<hr/>
	100.00

¹ Post. *Chemisch-Technische*, p. 16.

² *Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale*, juin 1892 : Détermination industrielle du pouvoir calorifique des combustibles.

On a pris 100 grammes de houille en poudre fine et on les a maintenus dans une étuve aux environs de 100° C., pendant cinquante-deux jours. On a observé les variations suivantes dans le poids de la houille soumise à l'expérience :

DATE	POIDS DE LA HOUILLE	OBSERVATIONS
	Grammes.	
23 octobre 1893	100	Période de dessiccation.
24 —	98,7	
25 —	98,8	
27 —	98,8	
28 —	98,9	
30 —	99,1	
3 novembre »	100	
13 —	99,6	
15 —	99,6	
8 décembre »	101,6	
13 —	100,8	

Donc, pendant la première journée de chauffage, on a desséché la houille dont le poids s'est maintenu ensuite à peu près constant pendant cinq jours. Le 6^e jour, on constate une augmentation sensible du poids de la houille. Pendant la période du 3 novembre au 13 décembre, l'accroissement de poids a été très lent. On a constaté un poids maximum le 8 décembre. Somme toute, en quarante-cinq jours, la houille a gagné 2^{gr},900, soit sensiblement 3 p. 100 de son poids.

Nous verrons un peu plus loin, à propos de la détermination du pouvoir agglutinant des houilles, que l'augmentation de poids est réellement due à une oxydation du combustible.

409. Nota. — Pour éviter, autant que possible, les effets de l'oxydation pendant le dosage de l'humidité, M. MAHLER recommande d'opérer sur 5 grammes de houille que l'on maintient pendant dix jours dans le vide de la machine pneumatique à mercure, ou bien, pour gagner du temps, de chauffer 2 ou 3 grammes de houille à 110° C. dans un petit tube de 8 millimètres de diamètre, de manière à ne laisser au contact de l'air qu'une très faible surface de charbon.

Cette dessiccation exige deux heures. M. MAHLER ajoute : « Pour la plupart des houilles on peut élever la température jusqu'à 150° C., sans crainte d'expulser les matières hydrocarbonées. »

410. Conclusion. Mode opératoire. — A. En résumé, pour le coke et pour la plupart des houilles, on dosera l'humidité par différence en opérant sur un poids assez important (de 10 à 100 grammes) de houille en poudre demi-fine, passée au tamis n° 3 ou 4. On chauffera la prise

d'essai au bain d'air¹, dans une capsule à fond plat à 100-105° C, *jusqu'à poids constant*, ce qui exigera quelques heures ; la différence du poids entre la pesée initialé et la pesée à poids constant donnera l'humidité.

411. — B. La manière de faire ci-dessus décrite mettra le chimiste à l'abri de toute surprise. En effet, si la houille perd des matières volatiles ou si elle s'oxyde, il ne sera pas possible d'obtenir en un laps de temps raisonnable (moins d'une journée) *un poids constant*.

Dans ce cas l'opérateur se trouvera en présence d'une houille altérable et il devra modifier le mode opératoire. A cet effet il agira sur une nouvelle prise d'essai de 10 grammes de houille finement pulvérisée et chauffée au bain-marie dans un courant d'hydrogène parfaitement desséché. Le petit appareil décrit ci-dessous répond à toutes les

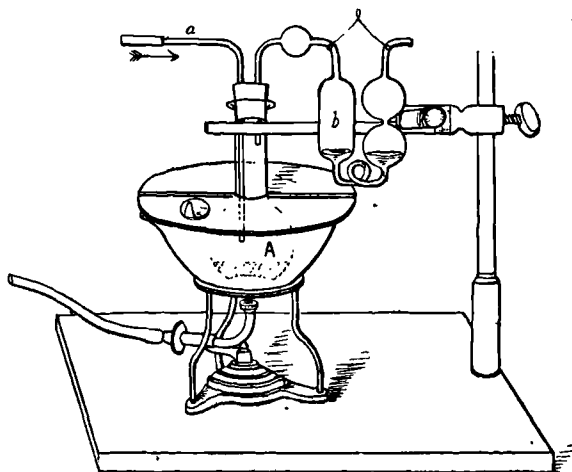


Fig. 116. — Appareil pour le dosage de l'eau hygroscopique.
Environ 1/5 de grandeur.

exigences. Il comprend (fig. 116) un petit ballon en verre mince A contenant la houille à dessécher et dans lequel pénètrent : un tube de verre recourbé à angle droit *a* conduisant le courant d'hydrogène desséché et l'extrémité d'un tube de MITTSCHERLISCH (*b*) modifié par l'auteur. Ce tube renferme de l'acide sulfurique destiné à retenir la vapeur d'eau entraînée par le courant d'hydrogène qui traverse le ballon plongé dans un bain-marie maintenu à l'ébullition.

Suivant le degré d'humidité de la houille essayée, il faut de une

¹ On effectuera la dessiccation dans l'étuve représentée figure 53, munie d'un régulateur de température.

demi-heure à 1 heure et demie pour accomplir la dessiccation. On reconnaît aisément que celle-ci est terminée à ce que la partie rétrécie du tube de MITTSCHERLICH plongeant dans le ballon est exempte de toute gouttelette d'eau condensée.

412. Nota. — *a.* On laisse refroidir dans le courant d'hydrogène sec, puis on chasse l'hydrogène par un courant d'air sec, afin de faire la pesée du tube absorbeur dans des conditions toujours identiques. En effet, si la pesée initiale du tube était faite quand celui-ci est plein d'air et la pesée finale quand il est plein d'hydrogène, il en résulterait des erreurs considérables.

Pour une capacité de 50 centimètres cubes	
l'air contenu dans l'appareil pèse. . . .	$1,293 \times 0,050 = 0,0646$
Pour une capacité de 50 centimètres cubes	
l'hydrogène contenu dans l'appareil pèse	$0,989 \times 0,050 = 0,04945$
Soit une différence de. . . .	<u>0,0601</u>

b. On pèse le ballon avec 10 grammes de houille avant et après dessiccation ainsi que le tube d'absorption. Il en résulte un contrôle du dosage de l'humidité : la perte de poids subie par le ballon contenant la houille devant être précisément égale au gain de poids réalisé par l'absorbeur.

413. Remarques. — I. Le mode opératoire A (dosage par différence) donne, quand il est applicable, des résultats très satisfaisants, car il permet de prendre pour le dosage un poids relativement fort de houille grossièrement pulvérisée. Pour les recherches importantes, et notamment pour le dosage de l'eau hygroscopique en vue de l'analyse élémentaire, on pourra contrôler les résultats, au moyen du procédé par dosage direct B. C'est également le procédé B qu'il faut employer quand on ne dispose pas d'une étuve dont on puisse aisément régler la température à 100-105° C.

414. — II. Il ne faut pas oublier que la houille pulvérisée finement, et desséchée, est très hygroscopique. C'est ainsi qu'un échantillon de houille passée au tamis n° 5, bien desséchée et conservée dans la salle des balances en un paquet fait avec du papier, a repris, en quelques jours, 0,74 p. 100 d'humidité.

415. — III. Dans les charbons menus et tout-venants la teneur d'humidité varie habituellement de 0,5 à 3 p. 100. Pour les menus lavés et pour certaines houilles flambantes, se rapprochant des lignites, elle peut atteindre de 5 à 10 p. 100 et même dépasser quelque peu ce dernier chiffre.

Le coke éteint et conservé dans de bonnes conditions contient de 1 à 5 p. 100 d'humidité.

Détermination de la teneur de cendres.

416. Principe. — Brûler au contact de l'air la matière organique du combustible, de façon à obtenir un résidu composé de substances minérales fixes à la température du rouge vif.

417. Observation. — L'incinération est un véritable grillage des matières fixes que contient le combustible; on les retrouve dans les cendres parfaitement peroxydées. C'est ainsi que la pyrite de fer est transformée en sulfate et finalement en peroxyde de fer. De plus, si la houille renferme du carbonate de chaux, il est décomposé et transformé en chaux par la calcination.

Mode opératoire.

418. A. Au moyen d'un brûleur à gaz. — Quand on ne dispose pas d'un four à moufle, ou bien lorsque, ayant un four à moufle, on ne doit effectuer que quelques incinérations, on opère sur un ou deux grammes de houille en poudre très fine que l'on introduit dans une capsule de platine placée au-dessus d'un bon brûleur à gaz. On élève progressivement la température de manière à éviter un boursofflement brusque de la houille accompagné parfois de pertes par projection. On doit même chauffer assez lentement pour éviter la formation du coke. Peu à peu on porte la capsule au rouge et on remue souvent la matière carbonieuse avec un fil de platine pour renouveler les surfaces d'oxydation.

FRÉSENUS indique un dispositif qui permet de hâter l'incinération

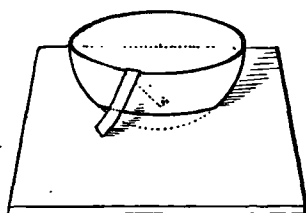


Fig. 117. — Dispositif pour hâter les incinérations.

Environ 1/2 grandeur.

en facilitant l'accès de l'air dans la capsule de platine. A cet effet, on perce, dans un carton d'amiante, un trou un peu moins grand que le diamètre de la capsule et on y place celle-ci en disposant le tout de manière à ne chauffer que le fond de la capsule. On peut, en outre, couper le courant d'air chaud qui s'établit autour de la capsule et nuit à l'oxydation, en plaçant, à cheval sur le bord de la capsule, une

petite lame de platine, comme le montre le croquis ci-contre (fig. 117).

Quand on n'aperçoit plus de points restant lumineux, un instant après que l'on a cessé de chauffer, on peut considérer l'incinération comme terminée; on laisse refroidir dans l'exsiccateur et on pèse le résidu fixe.

419. B. Au moyen du four à moufle. — Le four à moufle chauffé au gaz ou autrement est l'appareil de prédilection pour effectuer les incinérations de combustibles; en effet, l'air a libre accès dans le moufle qui peut être aisément chauffé à une température régulière.

Pour les opérations par série, on se trouvera bien d'opérer sur un à deux grammes de matière fine que l'on mettra dans de petites capsules

de porcelaine ayant environ 55 millimètres de diamètre, et dont le fond, extérieurement, sera dépoli afin d'y pouvoir marquer des numéros ou signes distinctifs; il suffit d'écrire avec un crayon *au bleu de Prusse*; par la calcination, il se produit du peroxyde de fer rouge, qui forme une excellente marque indélébile. On peut également utiliser des capsules plates de forme ovale ou rectangulaire, ou des capsules de platine, etc.

Le four étant allumé, on pose les petites capsules à l'entrée du moufle de manière à conduire le chauffage progressivement, puis on les pousse peu à peu dans le moufle, de façon à allumer la houille qui doit brûler sans trop de vivacité; enfin, on poursuit l'incinération au rouge vif en agitant une ou deux fois la matière avec un gros fil ou une spatule de platine.

Il faut environ une heure pour achever l'incinération. La cendre est pesée comme ci-dessus.

420. Précautions à observer. — 1° Le chauffage doit être conduit progressivement pour éviter, autant que possible, surtout avec les charbons très gras, la formation d'un culot de coke dont la combustion est ensuite très difficile.

2° Pour s'assurer que l'incinération est complète, il suffit de verser quelques centimètres cubes d'alcool dans la capsule refroidie; on agite avec le fil de platine et, s'il existe encore des parcelles non brûlées, elles se séparent et viennent surnager le liquide. On allume l'alcool et on continue ensuite le chauffage, s'il y a lieu. Cette pratique est excellente, car on atténue ainsi la nature floconneuse des cendres qui deviennent plus denses et moins sujettes à s'envoler pendant la manipulation des capsules.

421. Constance des résultats. — On a beaucoup insisté, à propos de la préparation des échantillons de houille, sur les précautions à prendre pour obtenir une matière parfaitement homogène. On a cité plusieurs exemples montrant l'importance qu'il faut attribuer à ce travail en vue surtout de la constance de la teneur de cendres.

422. En dehors de ces considérations d'ordre purement mécanique, la teneur de cendres peut varier quelque peu pour les raisons suivantes signalées surtout par Muck.

1° Le carbonate de calcium que peuvent contenir les houilles est plus ou moins transformé en oxyde¹, sulfure, silicate ou sulfate.

¹ Pour le coke, toutes ces précautions seraient superflues.

² On peut recarbonater la chaux par chauffage avec le carbonate d'ammoniaque.

2° Les sulfates sont réduits en proportions variables à l'état de sulfure.

3° Les sulfures perdent du soufre ou se transforment en sulfates qui sont ensuite décomposés en produisant des oxydes.

L'intensité de la chaleur et la durée du chauffage sont les deux causes principales capables de modifier la composition des cendres. Le mieux, à notre sens, est de prolonger suffisamment l'action de la chaleur pour obtenir un grillage complet et pour assurer la décomposition totale des carbonates. Ceci ne suffit pas, cependant, pour assurer l'uniformité des résultats, à cause des réactions qui peuvent intervenir pendant les premières phases du chauffage et modifier la composition des cendres.

Pourtant, d'après Muck, ces diverses influences n'agissent pas d'une façon très sensible sur les résultats. Quand on opère sur des houilles dont la teneur en soufre est inférieure à 6 p. 100, ce qui est presque général, les écarts observés ne sont pas supérieurs à 0,2 p. 100.

Nous avons fait deux séries d'essais de dosage des cendres dans des conditions de chauffage bien différentes.

423. 1° *Chauffage progressif*. — Les capsules contenant la houille à incinérer, sont introduites dans le moufle éteint; on allume ensuite celui-ci qui s'échauffe progressivement, etc.

424. 2° *Chauffage brusque*. — Les capsules sont introduites dans le moufle déjà porté au rouge vif, etc.

On a opéré sur quatre variétés de houille à coke dont les teneurs de soufre sont échelonnées de 0,59 à 2,52 p. 100. Obtenu :

NATURE DU COMBUSTIBLE	CENDRES P. 100	
	1° Chauffage progressif.	2° Chauffage brusque.
A. Houille à 0,59 p. 100 de soufre.	1 ^{er} essai. 7,20	1 ^{er} essai. 7,00
	2 ^e — 7,20	2 ^e — 7,10
B. — à 1,33 p. 100 —	1 ^{er} — 8,00	1 ^{er} — 8,00
	2 ^e — 8,20	2 ^e — 8,00
C. — à 1,97 p. 100 —	1 ^{er} — 8,80	1 ^{er} — 8,80
	2 ^e — 8,80	2 ^e — 8,80
D. — à 2,52 p. 100 —	1 ^{er} — 9,50	1 ^{er} — 9,40
	2 ^e — 9,50	2 ^e — 9,50

Les résultats ci-dessus montrent que, dans les limites des expériences, le mode de chauffage, quelle que soit la teneur de soufre, ne paraît pas avoir d'influence. Le chauffage brusque semble avoir une tendance à donner des teneurs un peu plus faibles; cela peut fort bien tenir à de petites pertes par décrépitation ou projection au moment de l'allumage instantané de la houille.

Néanmoins, nous estimons qu'il est plus prudent d'introduire progressivement les capsules dans le moufle préalablement allumé. Dans ces conditions, et en assurant la perfection du grillage, on obtient des résultats qui concordent toujours à moins de 0,2 p. 100 près.

425. Remarques. — I. Dans les combustibles, la teneur de cendres varie considérablement; les teneurs extrêmes observées par l'auteur sur des lots de houille de quelque importance sont 2 et 49 p. 100. Généralement, pour les houilles et cokes, de qualité convenable pour la métallurgie, les teneurs de cendres sont comprises entre 5 et 10 p. 100.

426. — II. Il faut avoir soin de noter la couleur des cendres, variant du blanc au brun en passant par le gris, le jaune, le rose et le rouge.

427. — III. Quand on dispose d'un courant d'oxygène et d'une grille à analyses organiques, on peut effectuer rapidement le dosage des cendres en brûlant avec précaution 1 gramme de houille étalée dans une nacelle de platine ou de porcelaine placée elle-même dans un tube de verre vert chauffé au rouge.

428. — IV. En vue d'obtenir une certaine quantité de cendres pour en faire l'analyse, on incinère la houille ou le coke dans de grands têts à rôtir, en terre réfractaire, que l'on dispose dans les mouffles. Chacun de ces têts peut contenir de 15 à 20 grammes de combustibles.

Si l'on a soin de peser préalablement la matière employée et de chauffer avec quelques précautions, on peut recueillir et peser les cendres provenant de cette incinération en grand; on a ainsi, en quelque sorte, un contrôle de la teneur trouvée en opérant en petit, sur 1 ou 2 grammes.

429. — V. *Dosage des cendres dans la houille par les rayons Röntgen.* — Dans une note présentée à la *North Western Electrical Association à Milwaukee U. S. A.*, M. CARL D. HASKINS a émis l'opinion que l'on pourrait faire le dosage rapide des cendres dans la houille au moyen du fluoroscope.

L'intensité de l'ombre que produit un fragment de houille regardé à travers le fluoroscope est proportionnelle à la teneur des cendres. De telle sorte que, si l'on compare simultanément l'ombre de l'échantillon à examiner et celle que fournit dans les mêmes conditions un fragment de houille de même dimension et dont la teneur en cendres est connue, on pourra obtenir rapidement une indication de la proportion de cendres, dans la houille soumise à l'examen.

Cette méthode peut présenter un certain intérêt; elle est analogue à celle qu'emploient les métallurgistes pour la détermination du carbone par le procédé colorimétrique d'EGBERTZ.

Détermination de la teneur de matières volatiles.

430. Principe. — Chauffer le combustible au rouge vif, et à l'abri du contact de l'air, de manière à chasser par distillation la totalité des matières volatiles à cette température. Il reste du coke comme résidu.

431. Mode opératoire. — Il varie considérablement suivant les divers auteurs. C'est ainsi que BALLING, ARNOLD, etc., recommandent d'opérer sur 20 à 40 grammes de houille que l'on carbonise dans un creuset de terre ou dans une tute lutés.

D'un autre côté, FRÉSÉNIUS, POST, BLAIR, etc., conseillent de suivre les indications données par MUCK, c'est-à-dire d'opérer sur une petite quantité de houille que l'on carbonise dans un creuset de platine chauffé au moyen d'un brûleur à gaz dans des conditions nettement déterminées.

Outre ces deux méthodes, il en est d'autres qui peuvent également donner de bons résultats. Nous décrirons complètement :

1° D'après POST¹, le procédé préconisé par MUCK.

2° Le procédé, par chauffage simultané d'un certain nombre de creusets, au sein d'une atmosphère réductrice, que nous suivons depuis plusieurs années et qui nous donne toute satisfaction.

432. Procédé de Muck. — Pour obtenir, avec un même charbon, des résultats constants, il faut observer dans la détermination des matières volatiles les règles suivantes :

1° Prendre 1 gramme de substance au plus (et moins avec les substances qui se boursoufflent beaucoup) ;

2° Chauffer avec une flamme d'au moins 18 centimètres de hauteur avec un simple brûleur Bunsen surmonté d'une cheminée ;

3° Faire usage d'un triangle en fil métallique mince ;

4° Laisser 30 millimètres d'intervalle entre le creuset et l'orifice du brûleur ;

5° Prendre un creuset présentant une surface suffisante ;

6° Employer un creuset de plus de 30 millimètres de hauteur pour les charbons qui se boursoufflent beaucoup ;

¹ POST. *Traité complet d'analyse chimique appliquée aux essais industriels*. Traduction française du Dr L. GAUTIER. p. 27. Nous reproduisons, *in extenso*, cette description, bien qu'elle présente quelques points obscurs.

7° Chauffer jusqu'à disparition de toute flamme entre les parois du creuset et le couvercle.

Il suffit ensuite de sortir la matière carbonisée et de la peser à moins qu'on ne préfère peser le creuset et son contenu, avant et après carbonisation ; dans tous les cas, la perte de poids correspond à la quantité de matières volatiles.

En suivant les indications ci-dessus, les écarts observés ne dépassent pas 1 p. 100.

433. *Remarque importante.* — Il est nécessaire que le creuset de

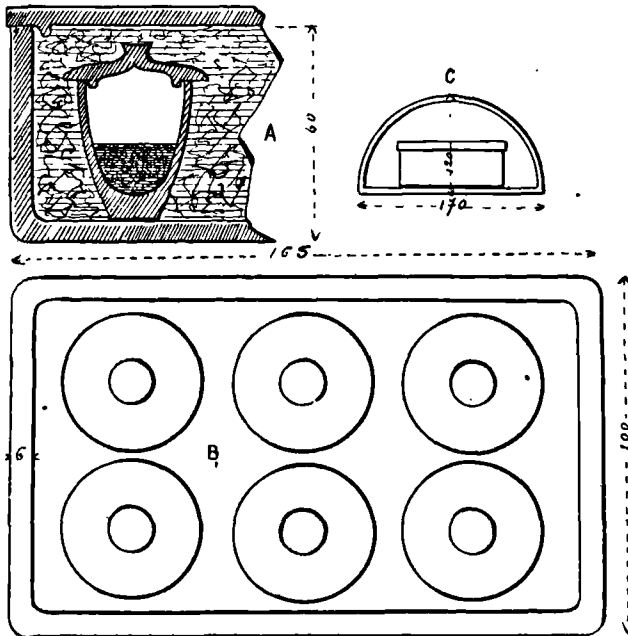


Fig. 118. — A et B, Boîte réfractaire avec couvercle pour le dosage des matières volatiles. — C, Disposition de la boîte dans un moufle.

platine employé soit en bon état, métal brillant et compact sans cavités ou proéminences dans le fond.

434. *Chauffage dans une atmosphère réductrice.* — Dans les laboratoires où l'on dispose d'un four à mouffes que l'on allume fréquemment, on peut utiliser la chaleur que conservent les mouffes, après que l'on y a effectué les travaux courants, pour la détermination des matières volatiles. Cette manière de procéder nécessite l'emploi de boîtes réfractaires que l'on puisse loger dans les mouffes. Pour les mouffes de

250 millimètres de longueur, 170 millimètres de largeur et 120 millimètres de hauteur, on fait usage des boîtes dont la figure 118 montre la forme et les dimensions.

Dans chacune de ces boîtes, on peut disposer 6 petits creusets de porcelaine de 40 millimètres de hauteur, munis de leur couvercle et contenant 2 grammes de houille finement pulvérisée. On achève de remplir la boîte avec de petits fragments de charbon de bois qui entourent les creusets de tous côtés, puis on place le couvercle et on introduit dans le moufle. Généralement, on place les boîtes dans les mouffles à la fin de la journée; on charge encore une fois le four en modérant le tirage de façon à ne pas dépasser le rouge vif et on laisse ainsi jusqu'au lendemain matin. A ce moment on retire les boîtes dont on enlève le couvercle et on sort avec précaution les petits creusets de porcelaine. Il suffit, enfin, de peser les résidus de la carbonisation pour obtenir, par différence, la teneur des matières volatiles.

435. Nota. — A défaut du four à mouffles, on peut utiliser la chaleur perdue des fours à vent. A cet effet on prend un grand creuset de terre réfractaire

(n° 16 par exemple) que l'on remplit de petits fragments de charbon de bois dans lequel on peut noyer, non loin de la surface, cinq petits creusets de porcelaine, ainsi que le montre la figure 119.

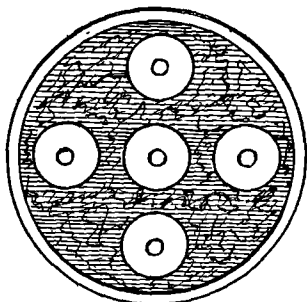


Fig. 119. — Disposition des petits creusets de porcelaine dans un grand creuset de terre réfractaire.

Environ $\frac{1}{3}$ grandeur.

On chauffe le grand creuset au rouge vif, pendant deux heures, avec du coke, puis on laisse refroidir, on retire les petits creusets, etc.

En opérant ainsi, le creuset de terre réfractaire, qui est au contact direct du combustible, ne tarde pas à s'endommager, tandis que les boîtes réfractaires, soustraites à l'action corrosive des cendres du coke, durent longtemps.

436. Constance des résultats. — Par le procédé Muck appliqué dans de bonnes conditions, les résultats obtenus sont satisfaisants, ainsi qu'en témoignent tous les auteurs qui préconisent ce mode opératoire.

Par le chauffage dans une atmosphère réductrice, les teneurs trouvées, pour une même houille, concordent entre elles à moins de $\frac{1}{2}$ p. 100 près, ainsi que le montre le tableau ci-contre dans lequel nous avons relaté les résultats de dosages effectués en double sur des combustibles de nature très différente, allant de l'anhracite au brai sec.

437. *Essais de concordance pour les teneurs de matières volatiles.*

NUMÉRO ET DÉSIGNATION du combustible.	PERTE DE POIDS		MATIÈRES VOLATILES p. 100	
	1 ^{er} essai.	2 ^e essai.	1 ^{er} essai.	2 ^e essai.
	Grammes.	Grammes.		
1. Houille anthraciteuse.	0,151	0,155	7,55	7,75
2. — maigre.	0,263	0,263	13,13	13,13
3. — demi-grasse.	0,400	0,400	20,00	20,00
4. — grasse.	0,615	0,620	30,75	31,00
5. — Brai sec.	0,895	0,898	44,75	44,90

438. *Nota.* — Grâce aux précautions indiquées par Muck, son procédé donne des résultats satisfaisants parce que le chauffage du creuset de platine a lieu dans une atmosphère réductrice, puisque Muck recommande l'emploi d'une grande flamme qui enveloppe le creuset.

Il ne faudrait donc pas modifier le procédé de Muck en carbonisant la houille dans un creuset fermé chauffé au four à moufle, car le creuset étant porté au rouge vif, au sein d'une atmosphère oxydante, on brûle une partie du carbone fixe, ainsi que l'on peut s'en convaincre par l'examen des essais ci-dessous effectués portant sur une houille anthraciteuse, ne contenant que 7,65 p. 100 de matières volatiles, carbonisée dans un creuset de platine fermé par un couvercle à recouvrement (voir fig. 36). On a opéré pour chaque essai sur 5 grammes de houille. Obtenu :

	Matières volatiles p. 100
A. Chauffé progressivement au rouge cerise jusqu'à disparition de la flamme; maintenu ensuite pendant cinq minutes au rouge cerise.	6,24
A'. Le même essai maintenu cinq minutes de plus au rouge cerise	8,24
B. Chauffé progressivement au rouge vif, puis au jaune pendant dix minutes.	8,80
B'. Le même essai maintenu pendant dix minutes de plus au jaune.	9,82
C. Chauffé progressivement au rouge vif jusqu'à disparition de la flamme, puis pendant dix minutes au jaune.	8,60
C'. Le même essai maintenu pendant trente minutes de plus au jauné	11,66

On voit que les chiffres trouvés sont très discordants; ils varient dans des limites très étendues :

- 1^o Avec la température du moufle;
- 2^o Avec la durée du chauffage.

439. *Conclusion.* — Pour obtenir immédiatement la teneur de matières volatiles d'un combustible, ou bien lorsqu'on n'aura qu'un ou

deux essais de ce genre à effectuer, on opérera suivant le procédé de Muck. Dans tous les autres cas on suivra le procédé que nous avons décrit.

Par l'un comme par l'autre de ces modes opératoires, il sera toujours prudent de faire le dosage en double et de prendre la moyenne des résultats trouvés.

440. Remarques. — I. Les teneurs de matières volatiles dans les combustibles varient de 1 p. 100 environ, pour les cokes, à 45 p. 100 pour le brai, en passant par tous les chiffres intermédiaires que l'on trouve dans le tableau de concordance des résultats (§ 437).

441. — II. Nous nous rangeons absolument à l'avis de BLAIR (*Chemical analysis*, p. 275) qui recommande de doser les matières volatiles sur une portion de houille finement pulvérisée, mais non desséchée. De la teneur de matières volatiles ainsi obtenue, on retranche la proportion d'humidité déterminée sur une prise différente.

La raison de cette manière de procéder réside en ce que la houille peut perdre, au cours de la dessiccation, une partie de ses matières volatiles. En outre, la houille desséchée est très hygroscopique.

442. — III. Il importe de noter l'apparence du résidu que laisse la carbonisation et qui permet d'apprécier la nature du combustible examiné. On sera aidé dans cette appréciation par la détermination expérimentale du pouvoir agglutinant, décrite un peu plus loin (§ 471 et suivants).

443. Méthode allemande pour le dosage des matières volatiles dans le coke. — Mettre dans un creuset de porcelaine 2 grammes de coke finement pulvérisé, préalablement desséché à l'étuve et ramené dans l'exsiccateur à la température de la salle d'opération.

Prendre ensuite un creuset en terre réfractaire; mettre dans le fond une légère couche de charbon de bois en petits fragments, poser le creuset de porcelaine sur ce lit de charbon et l'entourer également de fragments de même nature jusqu'au niveau du creuset intérieur. Il est bon de couvrir le petit creuset afin d'éviter d'y faire tomber de la poussière de charbon.

Verser alors au moyen d'une pipette quelques gouttes d'essence minérale dans le creuset contenant le coke, le couvrir, couvrir également le creuset en terre et présenter le tout au moufle. Au bout de quelques minutes, pousser le creuset au fond du moufle chauffé au rouge blanc.

25 ou 30 minutes après, l'opération est terminée; placer alors le creuset de porcelaine dans l'exsiccateur et peser : la différence donne la quantité de matières volatiles contenues dans le coke.

Le charbon de bois a pour but de créer tout autour du creuset une atmosphère réductrice afin d'éviter que le coke ne se consume.

L'essence minérale est ajoutée dans le même but; elle absorbe par sa combustion l'oxygène de l'air contenu dans le creuset; le gaz carburé ainsi formé vient brûler à l'extérieur du creuset avec une flamme courte et assez vive, et c'est lorsque cette flamme a disparu que l'on doit pousser le creuset au fond du moufle.

Cette méthode donne d'excellents résultats.

On remarque, en général, que les coques métallurgiques contiennent de 1,5 à 2,5 de matières volatiles, très rarement 3 p. 100.

Détermination du carbone fixe ou carbone cokifiable.

444. Observation. — L'opération par laquelle on dose les matières volatiles laisse un résidu qui comprend le carbone fixe et les cendres. Pour les houilles à coke, le poids du culot obtenu représente le *rendement théorique en coke*.

445. Principe. — Du poids du culot résultant de la carbonisation, il suffit de retrancher la proportion de cendres pour obtenir le carbone fixe.

446. Remarque. — La teneur de carbone fixe est très variable; elle oscille entre 50 et 95 p. 100 depuis les houilles flambantes et cendreuses jusqu'à l'anhracite et au coke purs.

447. Interprétation des résultats de l'analyse immédiate. Exemple :

— Houille menue à coke du pays de Galles.

1° Les résultats sont exprimés par rapport à la houille non desséchée. Dans ce cas l'humidité rentre dans la composition centésimale. On opère donc sur la houille telle.

Humidité	1,20
Matières volatiles	24,40
Cendres	6,60
Carbone fixe	67,80
Total	<u>100,00</u>

2° Les résultats sont exprimés par rapport à la houille desséchée à 100° C. On peut, pour les houilles qui ne sont pas altérables à 100° C., opérer sur la matière préalablement desséchée, ou bien faire l'analyse

⁴ Nous pensons qu'il est préférable de faire porter l'analyse sur la houille non desséchée et d'exprimer les résultats en conséquence : à moins qu'il ne s'agisse de menus lavés renfermant de 8 à 10 p. 100 d'eau.

sur la houille naturelle et ramener, par le calcul, les résultats à la houille desséchée. La houille considérée ci-dessus donnera :

Matières volatiles	$\frac{24,40 \times 101,20}{100} = 24,69$
Cendres	$\frac{6,60 \times 101,20}{100} = 6,68$
Carbone fixe	$\frac{67,80 \times 101,20}{100} = 68,63$
Total	100,00
Humidité.	1,20

Dosage du soufre.

448. Avant-propos. — Dans les houilles, le soufre peut exister sous trois états :

1° A l'état de sulfate alcalino-terreux (généralement sulfate de calcium);

2° A l'état de sulfure métallique (généralement pyrite de fer);

3° A l'état de composé organique (hydrocarbure sulfuré).

Pendant la carbonisation, une partie du soufre se dégage avec les matières volatiles; une autre reste dans le coke sous des formes diverses encore mal définies. On admet généralement que la moitié du soufre se dégage avec les matières volatiles et que l'autre moitié reste dans le coke. Le plus souvent on dose le soufre total.

Dosage du soufre total.

449. Principe. — Transformer en sulfate soluble tout le soufre existant dans le combustible et précipiter par le chlorure de baryum de manière à obtenir du sulfate de baryum dont le poids fait connaître la teneur de soufre.

On peut diviser en trois catégories les procédés de dosage du soufre total.

1° *Oxydation par fusion ou chauffage avec des réactifs oxydants.*

450. — A. BALLING recommande de fondre 1 gramme de houille avec :

Chlorure de sodium.	16 grammes
Nitre	8 —
Carbonate potassique.	4 —

La masse fondue est reprise par l'eau et l'acide chlorhydrique. On évapore à sec pour rendre la silice insoluble. On filtre et, dans la liqueur filtrée, on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Le sulfate de baryum est recueilli sur filtre, lavé, séché, calciné et pesé.

451. — *B.* BLAIR indique le procédé suivant : fondre 1 gramme de houille avec :

Carbonate sodique	10 grammes
Nitre	6 —

On reprend par l'eau et, pour éviter l'évaporation à sec, on acidifie par l'acide chlorhydrique, puis on sursature par l'ammoniaque et on fait passer un courant d'acide carbonique. De cette manière on précipite la silice, l'alumine, l'oxyde de fer, etc. On filtre et dans la liqueur claire, acidifiée par l'acide chlorhydrique, on ajoute un léger excès de chlorure de baryum, etc., comme ci-dessus.

452. — *C.* Depuis que HEMPEL a proposé l'emploi du peroxyde de sodium comme agent d'oxydation, ce réactif a été appliqué au dosage du soufre dans les houilles et cokes. Pour cela : mélanger 0^{gr}, 500 de combustible en poudre fine et 3 grammes de peroxyde de sodium : le tout est placé dans une capsule de platine. On humecte avec un peu d'eau, on évapore doucement à sec et on calcine légèrement. Après avoir rajouté 2 grammes de peroxyde de sodium et un peu d'eau, l'évaporation et le chauffage sont répétés. La masse est alors mise à bouillir avec de l'eau ; on filtre, on acidifie avec l'acide chlorhydrique, puis on précipite comme à l'ordinaire par le chlorure de baryum (W. NAYES, M. TUGGART et W. CRAVER).

2^o Oxydation par voie humide.

453. — *A.* On peut, suivant le procédé indiqué par LUNGE, traiter la houille par l'eau régale ou l'acide azotique fumant, filtrer pour séparer la partie dissoute dans laquelle on précipite l'acide sulfurique par addition d'un léger excès de chlorure de baryum, etc.

454. — *B.* RIVOR, DAGUIN et BEUDANT ont proposé de mettre la houille en suspension dans une lessive de potasse au sein de laquelle on fait passer un courant de chlore. Dans la liqueur, séparée par filtration, et acidifiée, on ajoute du chlorure de baryum qui précipite l'acide sulfurique, etc.

3^e Oxydation par grillage à l'air.

455. Procédé indiqué par ESCHKA en 1874¹.

En principe, on chauffe la houille au rouge sombre et au contact de l'air, avec un mélange de carbonate de soude et de magnésie. Le soufre des matières organiques et celui des pyrites s'oxyde et l'acide sulfurique formé s'unit aussitôt avec les bases présentes. Les sulfates alcalino-terreux sont également décomposés et fournissent du sulfate de soude. En sorte que tout le soufre existant dans la houille est transformé en sulfate soluble.

— Nous décrirons avec quelques détails le procédé ESCHKA, légèrement modifié, tel que nous l'employons depuis plusieurs années.

Prendre 1^{er},200 de combustible *très finement pulvérisé* que l'on mélange intimement, dans un mortier de verre, avec 1^{er}, 250 de magnésie, 0^{er},300 de carbonate de soude et 0^{er}, 300 de carbonate de potasse.

L'emploi du carbonate de potasse a été proposé par le Dr FRANZ HUNDESHAGEN (*Chemiker Zeitung*, 1892, p. 1070) et préconisé par M. DE KONINCK. Comme ce sel ne se déshydrate qu'à une température élevée, il retient sûrement les composés sulfurés qui pourraient se dégager dès le début du chauffage et que le carbonate de soude, employé seul, laisserait échapper.

On introduit le tout dans une capsule de platine, on recouvre avec 0^{er},500 de magnésie et on chauffe au rouge sombre *sur une lampe à alcool à double courant*², en agitant, de temps à autre, avec une spatule de platine, jusqu'à ce que toutes les particules charbonneuses soient brûlées, ce qui exige environ une heure.

A ce moment, on reprend par l'eau bouillante, et on fait tomber toute la masse dans un ballon jaugé à 120 centimètres cubes ; on agite bien, on laisse refroidir et on parfait le volume. On mélange et on filtre sur un papier sec, puis on prélève, avec une pipette, 100 centimètres cubes correspondant à 1 gramme de combustible.

La liqueur est versée dans une fiole en forme de poire et acidifiée légèrement par l'acide chlorhydrique bromé, en vue de transformer en sulfate les petites quantités de sulfure ou de sulfite de sodium qui pourraient exister. On fait bouillir pour chasser l'acide carbonique et l'excès de brome et on ajoute, dans la liqueur bouillante, 10 centimètres

¹ *Oesterreichische Zeitschrift*, XXII, p. 111 et *Chem. Centralblatt*, 3 Folge, 5, p. 301.

² L'emploi d'un brûleur à gaz est dangereux, car le mélange alcalin pourrait absorber une partie du gaz sulfureux résultant de la combustion du gaz.

cubes de solution de chlorure de baryum. On laisse déposer le sulfate barytique, puis on le recueille sur un filtre en ayant soin d'imbibé ce dernier avec une solution concentrée de chlorure d'ammonium pour qu'il retienne mieux le sulfate de baryum. On lave, sèche, calcine et pèse $BaSO_4$.

456. *Nota.* — *a.* Cette méthode est relativement rapide. En deux ou trois heures on peut doser le soufre dans un combustible.

b. Comme il est très difficile de se procurer des carbonates alcalins et de la magnésie absolument exempts de soufre, il est indispensable de faire un essai à blanc avec les quantités indiquées de réactifs. Le poids de sulfate de baryum ainsi trouvé est retranché de celui que l'on obtient pour les essais réels.

457. *Conclusion.* — Les procédés de la première catégorie sont longs ; de plus, ils nécessitent l'emploi d'une énorme quantité de sels alcalins : 28 grammes, d'après BALLING, et 16 grammes, d'après BLAIR, pour 1 gramme de combustible³. Ces réactifs sont rarement exempts de soufre ; de plus, ils forcent toujours le poids du sulfate de baryum qu'ils imprègnent. Les procédés de la seconde catégorie sont peu pratiques. En outre, l'oxydation de la totalité du soufre est incertaine.

Reste le procédé ESCHKA qui a fait ses preuves et qui, légèrement modifié comme il vient d'être dit, fournit rapidement d'excellents résultats.

458. *Remarque.* — M. ATKINSON (*Journal of the Chemical Society*, 29 mars 1896) a proposé une simplification du procédé ESCHKA ; nous en avons fait l'application comme suit :

	ESSAIS COMPARATIFS Soufre p. 100.	
	Procédé Eschka (modifié).	Procédé Atkinson.
1 ^{er} échantillon de houille.	1,090	A. 1,400
—	»	B. 1,090
2 ^o —	1,640	A. 1,640
—	»	B. 1,622

Prendre 1^{er},200 de houille ou coke en poudre très fine, mélanger intimement dans un mortier de verre, avec 6 grammes de carbonate de soude pur et sec.

⁴ Avec le peroxyde de sodium, on emploie une quantité beaucoup plus faible de sels fixes. Cette méthode fort intéressante donnera peut-être des résultats rapides et précis quand elle sera mieux connue.

Chauffer progressivement au moufle jusqu'au rouge cerise que l'on maintient pendant dix à quinze minutes.

Reprenre par l'eau bouillante, faire tomber le tout dans un ballon de 120 centimètres cubes, agiter, faire refroidir et parfaire le volume à 120 centimètres cubes.

Par filtration partielle on prélève 100 centimètres cubes correspondant à 1 gramme de houille. Acidifier avec HCl et faire bouillir pour chasser l'acide carbonique ; à la solution bouillante, ajouter Ba Cl², etc.

En résumé, les deux procédés donnent sensiblement les mêmes résultats.

Nous reprochons au procédé ARKINSON d'exiger une surveillance trop constante pendant le chauffage.

Nota. — Le carbonate de soude employé doit être parfaitement desséché et exempt de sulfate.

Observations sur l'état de combinaison du soufre.

459. On a vu plus haut que le soufre pouvait exister, dans la houille, et peut-être dans le coke, sous trois états.

Dans le coke, employé comme agent de réduction, le soufre est également nuisible, quel que soit son état de combinaison.

Dans la houille destinée au chauffage des chaudières, on considère comme nuisible le soufre qui, par la combustion, peut se changer en acide sulfureux, c'est-à-dire le soufre combiné à la matière organique et le soufre des pyrites.

Il peut être utile de déterminer isolément la proportion de soufre existant dans la houille sous ses différentes formes. On peut suivre, dans ce but, le mode opératoire suivant :

1° Dosage du soufre existant à l'état de sulfate alcalino-terreux.

460. *Procédé Crace-Calvert.* — On fait digérer la houille à 100° C., pendant vingt-quatre heures, avec autant de carbonate de soude que l'on a pris de houille, de façon à transformer le sulfate insoluble en sulfate de sodium que l'on sépare par filtration. Puis, dans la liqueur claire acidifiée par l'acide chlorhydrique, on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, etc.

Connaissant la teneur du soufre total, on obtiendra celle du soufre nuisible en retranchant du soufre total le soufre existant à l'état de sulfate ; mais on peut aussi doser directement le soufre nuisible.

2° Dosage du soufre nuisible.

461. — A. Au moyen du procédé SAUER : dans un tube de verre, chauffé au rouge, on brûle 1 gramme de houille au moyen d'un courant d'oxy-

gène ; le soufre organique et le soufre des pyrites sont transformés en acide sulfureux que l'on reçoit, avec les gaz de la combustion, dans un tube à boule contenant de l'acide chlorhydrique bromé qui oxyde l'acide sulfureux.

On obtient ainsi tout le soufre nuisible, à l'état d'acide sulfurique. Il suffit de chasser l'excès de brome par ébullition et de précipiter le sulfate de baryum¹, etc.

B. Au moyen de l'obus calorimétrique de M. MAHLER² servant à déterminer le pouvoir calorifique des combustibles. Dans l'obus on brûle 1 gramme de combustible dans une atmosphère d'oxygène sous pression. Tout le soufre combustible est transformé en acide sulfurique.

On rince l'obus avec un peu d'eau dans laquelle on fait digérer la cendre restée dans la capsule, puis on filtre et on obtient une liqueur qui renferme tout l'acide sulfurique provenant de la combustion du soufre. On précipite par le chlorure de baryum, etc.

3° Dosage du soufre des sulfures et des sulfates (à l'exclusion du soufre organique).

462. D'après Th. M. DROWN, on traite 1 gramme de houille très finement divisée, par 10 centimètres cubes de lessive de soude $D = 1,25$, saturée de brome et ensuite on ajoute de l'hydraté de soude pour détruire l'excès de brome libre. On chauffe un instant, puis on acidifie par l'acide chlorhydrique. Après 10 minutes de chauffage, on ajoute 20 centimètres cubes de solution sodique bromée et on acidifie de nouveau. Alors on évapore à sec, on reprend, on filtre et dans la liqueur filtrée on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. *Le soufre de la matière organique n'est pas attaqué.*

463. *Nota.* — Cette troisième détermination permet de calculer les teneurs de soufre existant sous ses diverses formes, savoir :

a. *Soufre existant à l'état de sulfate alcalino-terreux* : obtenu directement par le procédé CRACE-CALVERT.

b. *Soufre existant à l'état de sulfure métallique.* — On l'obtient en retranchant du soufre nuisible (dont la teneur a été fournie par le procédé SAUER ou MAHLER) le soufre combiné à la matière organique.

¹ Nous avons trouvé dans un échantillon de lignite :

Soufre nuisible (par combustion dans un courant d'oxygène)	7,56	p. 100.
Soufre restant dans les cendres à l'état de sulfate	0,75	—
Soufre total.	8,29	p. 100.

² Voir § 506.

4° Soufre existant à l'état de combinaison organique.

464. Obtenu en retranchant du soufre total le soufre existant sous forme de sulfure et de sulfate dosé par le procédé DROWN.

465. **Remarques.** — I. Dans les houilles de qualité courante, la teneur de soufre est voisine de 1 p. 100. Cependant nous avons obtenu 0,455 et 2,525 p. 100 de soufre, résultats extrêmes. Cette dernière teneur peut être dépassée de beaucoup, ainsi que le prouvent les résultats suivants relatés dans un travail de MM. NAYES, TUGGART et CRAVER, publié par le *Journal of Franklin Institute*. Il s'agit de houilles américaines désignées comme suit :

	Soufre p. 100.
Schelburm	2,37
Menus criblés	4,25
New Pittsburgh B	3,88
New Pittsburgh A	7,46

Dans les échantillons de houille qui contiennent une forte proportion de sulfures métalliques, on sépare aisément la pyrite par lévigation.

En opérant très soigneusement, on aurait ainsi le moyen de déterminer approximativement la teneur de sulfure métallique.

466. — II. En général, les houilles qui donnent des cendres rouges sont sulfureuses, car, le plus souvent, le fer existant dans les houilles s'y trouve à l'état de pyrite qui fournit du peroxyde de fer par incinération et grillage. Toutefois, cette indication comporte de nombreuses exceptions parmi lesquelles nous citerons la plus intéressante ; elle se rapporte au *black-band* qui est une houille anglaise utilisée comme minerai de fer, tant elle est riche parfois en carbonate de fer qui, par grillage, fournit aussi du peroxyde de fer rouge.

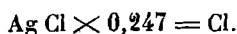
Existence et dosage du chlore dans la houille.

Tout récemment, M. A.-H. SEXTON (*Fuel and refractory materials*, 1897) a consacré à cette question quelques lignes intéressantes que nous reproduisons :

467. *Existence du chlore dans la houille.* — Le chlore existe dans presque toutes les houilles ; mais sa présence passe généralement inaperçue, car, à moins d'observer des précautions spéciales, on ne peut retrouver de chlorure dans les cendres. Le chlore est sans doute présent sous forme de chlorure de sodium, lequel, pendant l'incinération, est décomposé par la silice avec dégagement d'acide chlorhydrique. M. SEXTON a trouvé les teneurs suivantes : 0,069 p. 100 — 0,099 — 0,217 — 0,094 — 0,118 — 0,113 — 0,207 et 0,084.

Ces teneurs peuvent paraître faibles et sans influence nuisible; cependant elles sont bien suffisantes pour corroder rapidement l'intérieur des tubes de cuivre ou de laiton des chaudières tubulaires. A l'intérieur de ces tubes on trouve généralement des dépôts considérables de chlorures ou d'oxychlorures de cuivre. Au point de vue métallurgique, la présence du chlore dans la houille est moins préjudiciable.

468. *Dosage du chlore.* — Mélanger 2 grammes de houille finement pulvérisée avec environ 20 grammes de chaux pure (exempte de chlorure) et incinérer dans un four à moufle à température aussi basse que possible jusqu'à ce que la matière carbonacée soit complètement brûlée; laisser refroidir. Reprendre avec de l'acide nitrique pur étendu d'eau. Filtrer, porter à l'ébullition et ajouter une petite quantité de solution de nitrate d'argent; il se forme aussitôt du chlorure d'argent que l'on recueille et que l'on pèse.



· **Éléments rares contenus dans les houilles.**

469. On a trouvé dans les houilles de petites quantités d'arsenic (jusqu'à 0,200 p. 100) ainsi que du cuivre sous forme de pyrite cuivreuse, de la galène (sulfure de plomb), de la blende (sulfure de zinc) et tout récemment du vanadium.

470. M. JORISSEN (*Revue de chimie analytique*, 4 février 1897) a caractérisé le fer, le sélénium, le plomb, l'arsenic, l'antimoine, le molybdène, le bismuth, le cuivre, le nickel, le cobalt et le zinc dans les poussières déposées dans les carneaux d'un foyer de générateur de vapeur alimenté par des charbons provenant du bassin houiller de Liège.

Appréciation du pouvoir agglutinant des houilles¹.

471. Dans les classifications actuelles des houilles on ne trouve aucune indication de leur pouvoir agglutinant, c'est-à-dire de la faculté qu'elles possèdent de s'agglomérer plus ou moins par le chauffage, soit en vase clos pour la fabrication du coke ou du gaz, soit dans un foyer avec accès de l'air. Suivant la manière dont elle se comporte au feu, on se contente de dire qu'une houille est plus ou moins collante.

¹ L. CAMPREDON. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 2 décembre 1895.

L'analyse chimique des houilles, telle qu'on la pratique ordinairement dans les laboratoires industriels, ne donne sur leur pouvoir agglutinant aucun renseignement précis. Cependant la détermination de la teneur de carbone fixe, par un essai de carbonisation en petit, permet de constater, en même temps que la proportion de matières volatiles, la nature du culot de coke obtenu.

1° Un culot pulvérulent est l'indice d'une houille peu agglutinante ou d'une houille altérée. En effet, M. MAHLER a reconnu que certaines variétés de houille s'oxydent rapidement à l'air froid et plus rapidement encore par le chauffage. A mesure que l'oxydation progresse, la houille perd ses facultés agglutinantes; ses propriétés et sa composition élémentaire la rapprochent alors de plus en plus des lignites. Nous reviendrons sur cette particularité dans les pages suivantes.

2° Un coke boursoufflé et brillant, ou compact et dur, montre, au contraire, que la houille possède les propriétés agglutinantes qui la font rechercher pour la fabrication du coke.

L'analyse élémentaire des houilles, qui constitue une opération longue et délicate, difficilement réalisable dans les laboratoires de l'industrie, ne permet pas non plus *a priori* l'appréciation de leur faculté agglomérante. Cependant, on peut considérer qu'une houille s'agglomère d'autant plus qu'elle renferme une plus grande proportion d'hydrogène disponible, c'est-à-dire que la différence entre la quantité totale de l'hydrogène et celle qui est nécessaire pour former de l'eau avec l'oxygène est plus grande.

Nous avons été conduits à effectuer une série d'essais pour la détermination du pouvoir agglutinant des houilles par un procédé analogue à celui que l'on emploie pour évaluer le pouvoir liant des ciments.

RICHTERS avait déjà indiqué en 1870, dans le *Polytechnisches Journal de Dingler*, un procédé analogue à celui-ci. RICHTERS propose de carboniser un poids fixe de houille avec des poids connus et croissants de sable quartzeux jusqu'à obtenir un culot solide qui résiste à l'écrasement dans des conditions déterminées.

472. Principe du procédé. — Mélanger la houille avec un corps inerte et soumettre le mélange à la carbonisation en vase clos. La houille retiendra sous forme de culot solide d'autant plus de matière inerte qu'elle sera plus collante.

473. Pratique de l'essai. — On opère sur la houille finement pulvérisée passée au tamis n° 5.

Le corps inerte adopté est le sable siliceux, sable de mer, de rivière

ou de carrière, à grains fins et de dimensions à peu près uniformes. On prend du sable sec passant à travers le tamis n° 4 et restant sur le tamis n° 5.

On mélange à un poids constant de houille (1 gramme par exemple) des poids variables de sable et l'on porte au rouge vif dans des creusets de platine fermés à recouvrement et chauffés directement sur un brûleur Bunsen ; ou mieux encore dans de petits creusets de porcelaine disposés dans une boîte de terre réfractaire telle que celle employée pour la détermination des matières volatiles.

Après refroidissement, on observe l'aspect du produit chauffé et l'on trouve une poudre sans consistance ou un culot plus ou moins dur. Il est facile de déterminer ainsi, au moyen de quelques essais, le poids maximum de sable qu'une houille peut agglomérer par carbonisation de façon à donner encore un culot solide.

Le poids de la houille étant pris pour unité son pouvoir agglutinant sera représenté par le poids de sable aggloméré.

Le pouvoir agglutinant est nul pour toutes les houilles qui, soumises à la carbonisation, donnent un coke pulvérulent ; il atteint 17 pour la houille la plus collante essayée jusqu'à présent, et 20 pour le brai.

474. Résultats obtenus. — Le procédé ci-dessus décrit est employé depuis plus de quatre ans au laboratoire de l'usine de Trignac.

Voici, à titre de renseignements, quelques résultats obtenus en opérant sur la houille desséchée à 100° C.

N ^{os}	DÉSIGNATION	ANALYSE IMMÉDIATE			POUVOIR agglutinant.
		Matières volatiles.	Cendres.	Carbone fixe.	
1	Houille tout-venant mine Aberdare Merthyr (Pays de Galles)	10,90	6,20	82,90	0
2	Houille tout-venant (bassin de Newcastle)	34,25	10,80	54,95	2
3	Houille tout-venant d'Écosse	34,72	8,35	56,93	4
4	Houille menue à coke (bassin de Cardiff)	19,80	7,70	72,50	6
5	Houille tout-venant, de Lens (Pas-de-Calais)	27,20	8,70	64,10	13
5 bis	N° 5 oxydé par chauffage à 100° C. pendant un an.	28,12	8,55	63,33	0
6	Houille menue à coke (bassin de Newcastle)	27,83	8,75	63,42	14
7	Houille menue à coke (bassin de Newcastle)	29,50	8,50	62,00	17
8	Brai sec de Beckton (près Londres).	44,82	0,60	54,58	20

475. *Conclusions.* — Ainsi que le montre le tableau ci-dessus, il n'existe aucune corrélation entre la composition d'une houille établie par l'analyse immédiate et son pouvoir agglutinant. Nous estimons que l'essai pratique décrit dans les lignes qui précèdent peut fournir aux consommateurs de houille une indication précieuse sur son agglutination par la chaleur.

Recherches relatives à l'altération des houilles.

476. — Depuis longtemps on a constaté que certaines houilles mises en tas s'altèrent et s'échauffent parfois au point de s'allumer.

On a tout d'abord attribué ce phénomène à l'oxydation des pyrites ; mais M. FAYOL a reconnu que l'altération provenait de l'oxydation de la houille elle-même. Cette opinion a été nettement confirmée par les observations de M. MAHLER. Ce savant a reconnu que certaines houilles chauffées à 120°, au contact de l'air, gagnent du poids par oxydation.

Une houille grasse de Commentry, chauffée pendant huit jours, a gagné 10 p. 100 de son poids. Pour les houilles maigres l'oxydation est beaucoup plus lente.

Pour montrer que l'augmentation de poids résulte bien d'une oxydation, M. MAHLER a fait l'analyse élémentaire et il a déterminé le pouvoir calorifique de ladite houille avant et après chauffage.

	Houille telle.	Houille chauffée.
Carbone.	85,664	72,652
Hydrogène.	3,604	3,437
Oxygène et azote.	8,732	23,911
	<u>100,000</u>	<u>100,000</u>
Pouvoir calo- (observé	8 408 cal.	6 384 cal.
rifique { calculé d'après Dulong.	8 573 —	6 112 —

L'oxydation des houilles rapproche ces combustibles des lignites et des tourbes. En effet, les houilles ordinaires, fraîches, ne renferment pas d'acide ulmique. On caractérise cet acide comme suit.

Chauffer une dizaine de grammes de houille pendant quelques instants, jusqu'à l'ébullition avec 50 à 60 centimètres cubes de solution potassique à 10 p. 100 ; l'acide ulmique se dissout dans le réactif alcalin et, par filtration, on obtient une liqueur brune qui, acidifiée par l'acide chlorhydrique, fournit des flocons bruns d'acide ulmique.

Avec la houille inaltérée, la liqueur filtrée est incolore, tandis qu'avec

la houille oxydée on observe une coloration brune plus ou moins intense, ainsi que nous l'avons constaté pour la houille de Lens chauffée à 100° centigrades pendant longtemps.

Par oxydation, la houille perd aussi son pouvoir agglutinant, ainsi que cela résulte des expériences relatées dans les pages précédentes à propos de la houille de Lens (voir tableau § 474) dont le pouvoir agglutinant est tombé de 13 à 0 par chauffage à 100° centigrades pendant une année.

477. Conclusion. — L'essai à la potasse et la détermination du pouvoir agglutinant pourront permettre de caractériser l'altération d'une houille par oxydation.

Analyse des cendres des combustibles¹.

478. Il est toujours intéressant et parfois indispensable (notamment pour le coke destiné à la réduction des minerais dans le haut fourneau) de connaître la composition des cendres des combustibles. Il est nécessaire également de connaître la composition des cendres pour apprécier leur degré de fusibilité.

L'analyse complète des cendres est analogue à celle d'un produit réfractaire acide tel qu'une brique alumineuse. Nous indiquerons ici les grandes lignes du mode opératoire. Pour de plus amples explications, on se reportera à l'analyse des matériaux réfractaires.

Faire deux fusions au creuset de platine sur 1 gramme de cendres porphyrisées et mélangées à 8 grammes de carbonates alcalins. Dissoudre la masse fondue dans l'acide chlorhydrique étendu, évaporer à sec. Reprendre par l'eau chaude et l'acide chlorhydrique, filtrer la silice.

Dans l'une des liqueurs, doser $\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{Al}^3\text{O}^3 + \text{Mn}^3\text{O}^3 + \text{CaO} + \text{MgO}$.

Dans l'autre, ajouter un excès d'ammoniaque, filtrer, redissoudre le précipité dans l'acide azotique et doser dans la dissolution le phosphore par la liqueur molybdique.

Le filtrat des hydrates de fer et d'alumine, est rendu légèrement acide par l'acide chlorhydrique, porté à l'ébullition, additionné d'un

¹ D'après SCHEURER-KESTNER et MEUNIER-DOLFUS, les cendres des foyers industriels renferment encore de 10 à 12 p. 100 de matières combustibles.

excès de solution de chlorure de baryum pour précipiter l'acide sulfurique.

Pour les *alcalis*, dont il ne faut jamais négliger de faire le dosage, on emploie la méthode de LAWRENCE SMITH avec les simplifications que nous y avons apportées. On en trouvera la description détaillée à propos de l'analyse des matériaux réfractaires.

479. Nota. — La teneur de phosphore dans les cendres de la houille ou du coke en provenant est particulièrement importante quand le combustible doit être passé au haut fourneau en vue de fabriquer des fontes fines pour lesquelles la proportion de phosphore doit être très faible. Aussi doit-on vérifier très souvent la teneur de phosphore dans les cendres, teneur qui est parfois stipulée sur les cahiers des charges pour la fourniture des houilles à coke et du coke lui-même.

Dosage du phosphore¹.

On s'accorde à doser le phosphore sur les cendres des combustibles, quitte à rapporter ensuite, par le calcul, la teneur à la houille ou au coke.

480. Principe. — Traiter la cendre par un réactif capable de mettre en dissolution les phosphates qu'elle renferme. Précipiter l'acide phosphorique par la liqueur molybdique, de manière à obtenir du phosphomolybdate d'ammoniaque, dont le poids fait connaître celui du phosphore.

Modes opératoires.

481. 1^o Attaque par l'acide chlorhydrique. — Traiter 0^{gr},600 ou 1^{gr},200 de cendres, finement pulvérisées, dans une fiole en forme de poire, par un excès d'acide chlorhydrique fort (environ 30 à 40 centimètres cubes). On chauffe longuement au bain-marie ou au bain de sable vers 80-100° centigrades. On évapore à sec pour insolubiliser la silice, on reprend par quelques centimètres cubes d'eau régale composée de volumes égaux d'acide chlorhydrique et d'acide azotique; on chauffe et on ajoute encore 5 centimètres cubes d'acide azotique fort pour chasser l'acide chlorhydrique. Enfin, on étend avec de l'eau froide et on fait tomber le tout dans un ballon de 60 ou de 120 centimètres cubes. On parfait le volume, on filtre sur un papier sec et on prend 50 ou

¹ Cette question a fait l'objet d'une note de M. L. Campredon présentée à l'Académie des Sciences de Paris (7 décembre 1896).

100 centimètres cubes de liqueur (correspondant à 0^{sr},500 ou 1 gramme de matière) que l'on neutralise par l'ammoniaque, puis on acidifie légèrement par l'acide nitrique, on chauffe à 60° centigrades dans une petite fiole-poire, et on effectue la précipitation par addition de 20 à 30 centimètres cubes de liqueur molybdique.

Laisser déposer deux ou trois heures vers 30 ou 40° centigrades, filtrer le précipité jaune de phosphomolybdate que l'on recueille sur un double filtre taré ; laver à l'eau acidulée par l'acide nitrique (40 centimètres cubes d'acide par litre), dessécher le filtre à 105° centigrades et peser.

Le poids de phosphomolybdate multiplié par 0,0163 = Ph.

482. 2° *Fusion avec les carbonates alcalins.* — Fondre 0^{sr},600 de cendres avec 3 grammes de mélange à poids égaux des carbonates alcalins ; maintenir en fusion pendant quelques instants dans un creuset de platine.

Après refroidissement, reprendre la masse solide par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique ; on fait tomber la liqueur de reprise dans une capsule de porcelaine, puis on ajoute un excès d'acide chlorhydrique et on évapore à sec pour insolubiliser la silice. On reprend et on continue comme dans le premier mode d'attaque.

483. *Comparaison des résultats fournis par les deux méthodes.* — L'attaque par l'acide chlorhydrique est préconisée par FRÉSÉNIUS, par POSE et par MUCK. Ce dernier ajoute :

« N. B. — On n'a pas à craindre que, dans le traitement primitif de la cendre, du phosphate de fer reste non dissous. Dans les expériences effectuées sur ce point, le contraire a toujours eu lieu, même lorsqu'il restait un résidu paraissant très riche en fer ¹. »

D'un autre côté, BLAIR, le baron JUPNER DE JONSTORFF ainsi qu'ARNOLD recommandent la fusion des cendres avec les carbonates alcalins comme le meilleur, sinon le seul moyen pour attaquer les cendres des combustibles en vue d'y doser l'acide phosphorique.

Nous avons effectué un grand nombre d'essais comparatifs en suivant les deux modes opératoires indiqués ci-dessus. Nos expériences ont porté sur des cendres de houille de provenance anglaise.

¹ M. JACOB LYCHENHEIM a essayé le dosage comparatif du phosphore, dans les cendres d'anthracite, en opérant par fusion et par dissolution dans l'acide chlorhydrique. Voici les conclusions de ces essais : « Les résultats obtenus montrent que le phosphore est presque complètement soluble dans l'acide chlorhydrique. » (*Industries and Iron*, 20 avril 1894.)

484. Première série d'essais.

CENDRES DE HOUILLE	PHOSPHORE P. 100		
	Attaque par acide chlorhydrique.	Par fusion.	Écart.
N ^{os} 1	0,098	0,137	0,039
2	0,140	0,196	0,056
3	0,228	0,258	0,030
4	0,326	0,374	0,052
5	0,342	0,404	0,062
6	0,368	0,418	0,050
7	0,374	0,424	0,050
Cendres de coke ¹ .	0,140	0,260	0,120

¹ Les cendres de coke examinées avaient été obtenues par calcination à très haute température.

Des essais à blanc effectués sur les réactifs ont montré que ceux-ci étaient exempts d'acide phosphorique. Les résultats trouvés par l'attaque avec l'acide chlorhydrique sont sensiblement plus faibles que ceux obtenus par fusion.

485. Deuxième série d'essais. — On a opéré sur 0^{sr},500 ou 1 gramme de cendres de houille qui ont été attaquées par l'acide chlorhydrique, comme il a été dit ci-dessus, et on a dosé le phosphore dans la solution filtrée, puis on a dosé aussi le phosphore dans le résidu de l'attaque fondu avec les carbonates alcalins.

CENDRES DE HOUILLE	PHOSPHORE P. 100 ¹			
	Dans liqueur d'attaque.	Dans résidu.	Total.	Phosphore non dissous (p. 100 de teneur tot.)
N ^{os} 8	0,033	0,007	0,040	17,5
9	0,101	0,013	0,114	11,4
10	0,296	0,014	0,310	4,5
11	0,548	0,092	0,640	14,3
12	0,994	0,078	1,072	7,2

¹ Pour ces expériences nous avons recherché les cendres de houille les plus pauvres et les plus riches en phosphore. Depuis que ces essais ont été effectués, nous avons analysé une houille de New-Forest, Neath (Angleterre), dont les cendres contenaient 2,64 p. 100 de phosphore. — M. SEXTON signale une teneur de 2 89 p. 100.

Donc la proportion de phosphore resté dans le résidu de l'attaque par l'acide chlorhydrique varie de 4,5 à 17,5 de la teneur totale, soit, pour la moyenne des cinq essais, 10,98 p. 100.

Les cendres soumises à l'analyse avaient été obtenues à une température aussi basse que possible.

486. Troisième série d'essais. — Les mêmes cendres n° 8 à n° 12 ont été maintenues au rouge très vif pendant une heure, puis on a effectué l'attaque par l'acide chlorhydrique dans les mêmes conditions que pour la deuxième série d'essais.

CENDRES DE HOUILLE SURCHAUFFÉES	PHOSPHORE P. 100			
	Dans la liqueur d'attaque.	Dans le résidu.	Total.	Phosphore non dissous (p. 100 de teneur tot.)
N° 8 bis.	0,029	0,013	0,042	30,9
9 —	0,083	0,026	0,109	23,8
10 —	0,234	0,046	0,300	15,3
11 —	0,462	0,186	0,648	28,7
12 —	0,920	0,183	1,103	16,5

Donc la proportion de phosphore resté dans le résidu de l'attaque par l'acide chlorhydrique varie de 15,3 à 30,9 ; soit, pour la moyenne des cinq essais, 23,04 p. 100.

De telle sorte que le simple surchauffage de la cendre pendant une heure a eu pour effet de doubler la proportion de phosphate non dissous par l'acide.

487. Quatrième série d'essais. — Sur cinq échantillons de cendres de coke de provenance anglaise, on a opéré la dissolution et le dosage exactement comme pour les deux séries précédentes. On a obtenu :

CENDRES de coke.	PHOSPHORE P. 100			
	Dans liqueur d'attaque.	Dans résidu.	Total.	Phosphore non dissous (p. 100 de la teneur totale).
N° 13	0,148	0,023	0,171	13,4
14	0,207	0,028	0,235	11,9
15	0,179	0,044	0,223	19,7
16	0,209	0,019	0,228	8,4
17	0,130	0,044	0,174	25,3

Donc la proportion du phosphore resté dans le résidu de l'attaque varie de 8,4 à 25,3 p. 100, soit sur la moyenne des cinq essais : 15,74 p. 100.

488. Essais divers. — A. *Influence des sels alcalins sur la précipitation du phosphomolybdate.* — Suivant le procédé indiqué plus haut, la précipitation du phosphore par la liqueur molybdique est faite en présence des azotates et chlorures alcalins résultant de la reprise de la masse sèche par l'eau régale.

Afin d'étudier l'action éventuelle de la présence des sels alcalins, on a fait une série de dosages par fusion.

Opéré sur 1^{er},200 de matière, fondu comme on l'a vu plus haut ; la masse refroidie a été reprise par l'eau acidulée, évaporée à sec, reprise par l'acide chlorhydrique ; on a étendu à 120 centimètres cubes ; prélevé deux fois 50 centimètres cubes correspondant à 0^{er},500 de cendres. Dans la prise *a* on a dosé le phosphore par précipitation directe. Dans la prise *b* on a ajouté un excès d'ammoniaque, on a fait bouillir de façon à précipiter l'oxyde de fer, le phosphate de fer et d'alumine. Le précipité recueilli sur filtre est lavé puis redissous sur le filtre dans 20 centimètres cubes d'acide nitrique étendu de son volume d'eau et bouillant. On reçoit la liqueur dans une petite fiole-poire ; on neutralise par l'ammoniaque de manière à précipiter le phosphomolybdate d'ammoniaque, etc.

Les résultats obtenus en suivant ces deux variantes sont relatés ci-dessous :

CENDRES de houilles	PHOSPHORE P. 100		
	a. En présence des sels alcalins.	b. En l'absence des sels alcalins.	Écart.
N ^{os} 18	0,146	0,156	0,010
19	0,222	0,228	0,006
20	0,258	0,278	0,020
21	0,638	0,658	0,020
22	0,924	0,940	0,016

Donc, en opérant sur la liqueur privée de sels alcalins, on obtient des résultats sensiblement plus forts, ce qui montre que la présence des sels alcalins nuit à la précipitation complète du phosphore.

489. B. Simplification de la méthode. — En vue d'abrégier les opérations en évitant l'évaporation à sec de la liqueur de reprise de la masse fondue.

Nous avons essayé de fondre la cendre avec dix fois son poids de soude caustique au creuset d'argent, ou avec cinq fois son poids de carbonates alcalins au creuset de platine, puis on reprenait par l'eau et on faisait passer un courant d'acide carbonique pour précipiter la silice. On filtrait et dans la liqueur, contenant le phosphore sous forme de phosphate de soude, acidifiée par l'acide azotique, on précipitait le phosphore par la liqueur molybdique.

A titre de contrôle on a également recherché le phosphore retenu par le résidu insoluble, en fondant ce dernier avec les carbonates alcalins.

	PHOSPHORE P. 100		
	Liqueur	Résidu	Phosphore total p. 100
1 ^o Essai avec 6 grammes de soude pure.	0,900	0,075	0,975
2 ^o Essai avec 6 grammes de carbonates alcalins.	0,830	0,136	0,966

Donc, quand on reprend par l'eau, le résidu contient encore une proportion notable de phosphore. Il importe de faire la reprise par l'acide chlorhydrique, d'évaporer à sec pour insolubiliser la silice, etc.

490. *Conclusions.* — Dans les conditions de nos expériences, l'attaque des cendres de houille, très finement pulvérisées, par l'acide chlorhydrique concentré et chaud, prolongé pendant quinze à vingt heures, est insuffisante pour dissoudre la totalité des phosphates. *L'insuffisance de l'attaque est d'autant plus grande que les cendres ont été chauffées davantage.* Pour obtenir des résultats précis, il faut donc opérer par fusion avec des carbonates alcalins et précipiter le phosphore par la liqueur molybdique après élimination des sels alcalins, suivant les indications données ci-dessus et que nous résumons comme suit : fondre 0^{sr},600 ou 1^{sr},200 de cendre avec cinq fois son poids de carbonates alcalins, reprendre avec l'acide chlorhydrique étendu, évaporer à sec. Humecter avec HCl fort et étendre avec de l'eau froide pour faire 60 ou 120 centimètres cubes dont on prélève, par filtration partielle, 50 ou 100 centimètres cubes. On ajoute un excès d'ammoniaque, on fait bouillir et on filtre. Le précipité d'oxydes et de phosphates est dissous, sur le filtre, avec 20 centimètres cubes d'acide nitrique étendu de son

volume d'eau et bouillant. Dans la liqueur on précipite le phosphore, comme nous l'avons déjà dit.

Examen des cendres au point de vue de leur fusibilité.

491. M. PROST, qui a étudié tout spécialement cette question, en présente le résumé dans l'ouvrage publié en collaboration avec M. HASSREIDTER sur la *Chimie analytique des industries du zinc et de l'acide sulfurique*¹. Nous ne saurions mieux faire que de reproduire ici les lignes principales de ce résumé :

« La connaissance de la composition des cendres a parfois une certaine importance; de cette composition dépend, en effet, leur degré de fusibilité. Si un charbon donne des cendres trop aisément fusibles à la température qu'elles peuvent avoir à supporter, il se formera des mâchefers qui viendront s'étaler sur les grilles des foyers, obstruant les entrées d'air et nuisant par conséquent au tirage.

Les cendres de houille contiennent en général les éléments de silicates multiples à base d'alumine, fer, chaux, magnésie et alcalis. Il s'y trouve aussi, mais en faible quantité, des phosphates et des sulfates de fer, de chaux, etc. Le degré de fusibilité dépend surtout du rapport existant, d'une part, entre la proportion de la silice et celle de l'alumine, et, d'autre part, entre l'alumine et les autres bases : oxydes de fer, chaux, magnésie et alcalis. L'infusibilité croît avec la proportion d'alumine; elle diminue, au contraire, lorsque l'oxyde de fer, la chaux et la magnésie existent en quantités trop considérables. Ceci n'est vrai toutefois que jusqu'à une certaine limite; c'est ainsi qu'une cendre formée principalement d'oxyde de fer sera tout aussi infusible qu'une autre exclusivement constituée par un silicate d'alumine. Voici, pour fixer les idées, quelques types de cendres examinées par l'un de nous², au cours d'un travail se rapportant à cette question. »

	I	II	III	IV
Silice	49,46	50,23	45,24	48,60
Alumine	33,28	29,20	27,42	23,43
Oxyde ferrique	5,50	7,62	9,28	14,68
Chaux	2,76	4,16	8,52	3,08
Magnésie	0,78	1,98	2,48	2,88
Alcalis	3,83	—	—	—
Anhydride phosphorique . .	1,42	0,26	0,30	1,85
— sulfurique . . .	1,50	1,53	3,92	0,96

¹ Baudry et Cie, éditeurs, Paris, 1896, p. 66 et 67.

² E. Prost. *Moniteur scientifique de Quesneville*, août 1895.

Désignation :

I.	Cendre infusible à la température de	1450° à 1500°
II.	— fusible —	1450°
III.	— — —	1350°
IV.	— — —	1150°

ANALYSE CHIMIQUE ÉLÉMENTAIRE

On dose le carbone, l'hydrogène, l'azote et l'oxygène.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

492. Principe. — Brûler le combustible, à la température du rouge; dans un grand tube de verre vert, au moyen d'un courant d'oxygène et de l'oxyde de cuivre; la vapeur d'eau et l'acide carbonique résultant de la combustion sont retenus respectivement dans un tube à ponce sulfurique et dans un tube à potasse caustique. L'augmentation de poids des deux tubes fait connaître les quantités de vapeur d'eau et d'acide carbonique dégagés. Par le calcul, on obtient l'hydrogène et le carbone.

493. Appareil employé. — Il comprend une installation assez importante. En commençant par la gauche on trouve successivement :

- 1° Un gazomètre à oxygène;
- 2° Un laveur à potasse pour retenir l'acide carbonique contenu éventuellement dans l'oxygène;
- 3° Une éprouvette desséchante remplie de ponce sulfurique pour dessécher l'oxygène;
- 4° Un tube à barboteur de SCHLÖESING-MAHLER (fig. 120) contenant de l'acide sulfurique fort pour compléter la dessiccation de l'oxygène;

5° Un tube en verre vert long de 80 centimètres à 1 mètre dans lequel on doit opérer la combustion. On place, à gauche, dans le tube, un petit rouleau de toile de cuivre, puis une nacelle de platine contenant la matière à examiner; ensuite une longue colonne d'oxyde de cuivre granulé, maintenu, de chaque côté, par un petit rouleau de toile de cuivre et enfin une petite colonne de chromate de plomb maintenu comme l'oxyde de cuivre;

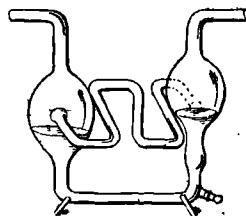


Fig. 120. — Tube à barboteur Schloesing-Mahler. Environ 1/6 grandeur.

6° Une ou deux grilles à analyses pour le chauffage du tube qui est entouré de clinquant ;

7° Un tube en U, à ponce sulfurique, portant, à gauche, une petite ampoule de verre destinée à recevoir l'eau condensée, tandis que la vapeur est retenue dans le tube ;

8° Un tube SCHLÖESING-MAHLER contenant une lessive de potasse pour arrêter l'acide carbonique. Le tube d'absorption porte, à droite, un petit dessiccateur à ponce sulfurique pour retenir la vapeur d'eau que le courant gazeux pourrait entraîner.

494. Mode opératoire. — On commence par établir un courant d'oxygène purifié et desséché, puis on chauffe progressivement le tube, de gauche à droite. Quand la chaleur atteint le combustible, celui-ci s'allume et brûle peu à peu dans le courant d'oxygène ; les gaz de la combustion traversant lentement la couche d'oxyde de cuivre sont complètement oxydés, de telle sorte que, si les combustibles étaient absolument purs, il ne se dégagerait que de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique. Mais le soufre que contient le combustible produit de l'acide sulfureux, tandis que l'azote forme aussi des composés oxygénés. L'acide sulfureux est retenu par le chromate de plomb avec formation de sulfate de plomb ; tandis que les composés oxygénés de l'azote sont décomposés par le cuivre porté au rouge qui s'oxyde à leurs dépens, et l'azote se dégage.

Quand la combustion est terminée, il suffit de peser de nouveau les tubes dont on avait préalablement pris les poids. On obtient de la sorte H^2O et CO^2 .

L'opération dure de trois à quatre heures ; elle porte généralement sur 0^{gr},500 de combustible.

Dosage de l'azote.

495. Principe. — A. Décomposer la matière organique de manière à obtenir de l'azote gazeux dont on mesure le volume (méthode de DUMAS).

B. Transformer l'azote en ammoniaque, dosé ensuite alcalimétriquement.

496. Nota. — La méthode de DUMAS est longue et délicate.

Deux procédés rapides sont employés pour transformer l'azote en ammoniaque.

497. Procédé de Will et de Warrentrapp. — Très simple, il est basé sur ce fait que les hydrates alcalins, et notamment la chaux sodée, agissant à haute température, dégagent, à l'état d'ammoniaque, tout l'azote des matières organiques. On opère dans un tube à combustion, en verre vert, de 50 centimètres de long, et de 12 à 13 millimètres de diamètre intérieur, fermé à un bout.

Pour charger le tube, on le maintient verticalement. On place au fond du tube quelques grammes d'acide oxalique mélangé de chaux sodée, puis, successivement, de la chaux sodée concassée (100 millimètres de longueur du tube), le mélange de chaux sodée et de matière à analyser (150 millimètres), la chaux sodée ayant servi au nettoyage des vases (100 millimètres), et enfin 100 millimètres de chaux sodée concassée que l'on maintient avec un tampon d'amiante.

On ferme le tube avec un bouchon qui porte un tube à absorption de WILL et WARRENTTRAPP ou de SCHLOESING-MAHLER renfermant une quantité connue, et en excès, d'acide sulfurique étendu et titré.

On chauffe progressivement en commençant par l'extrémité du tube qui porte le bouchon et en terminant par le bout fermé où l'on a placé le mélange d'acide oxalique et de chaux sodée qui se décompose en dégageant de l'acide carbonique destiné à balayer le tube et à forcer les dernières traces d'ammoniaque à passer dans la liqueur d'acide sulfurique.

Il suffit de titrer l'excès d'acide sulfurique avec une solution de potasse, ou, autrement, pour avoir les éléments du calcul de la teneur d'azote.

498. Procédé Kjeldahl. — Il consiste à attaquer 1 gramme de matière en poudre très fine par 20 centimètres cubes d'acide sulfurique, à l'ébullition, dans une fiole. On active la réaction en ajoutant 1 gramme d'oxyde mercurique⁴ jaune, bien broyé et on continue à chauffer pendant deux à trois heures.

M. S. SCHMITZ, auquel nous empruntons les indications ci-dessus, assure que ce traitement suffit pour dissoudre entièrement tous les charbons, même les anthracites, et pour transformer en ammoniaque tout l'azote qu'ils renferment.

Après refroidissement, on ajoute avec précaution un peu d'eau froide

⁴ MM. RIVIÈRE et BAILHACHE ont proposé récemment de remplacer l'oxyde de mercure par le pyrophosphate de soude obtenu en calcinant le phosphate de soude. Prendre 0 gr. 500 de matière + 20 cc. SO^4H^2 fort + 1 ou 2 grammes de pyrophosphate. Chauffer pendant deux heures. Neutraliser la liqueur à peu près exactement avec la lessive de soude, ajouter 3 grammes de magnésie et distiller.

et 120 à 140 centimètres cubes de lessive de soude pure à 30 à 32° Baumé, puis 35 centimètres cubes d'une solution de sulfure de sodium à 40 grammes de sulfure (Na₂S) par litre, pour précipiter le mercure, et enfin un petit morceau de zinc.

Puis on munit la fiole d'un tube de dégagement et d'un condenseur et on soumet à la distillation en recevant l'ammoniaque dégagée par l'action de l'alcali fixe, dans une fiole contenant un excès d'acide sulfurique titré. En 20 à 30 minutes la distillation est terminée.

M. SCHMITZ titre l'acide sulfurique libre au moyen d'hydrate de baryte 1/20 normal, avec l'acide rosolique comme indicateur.

On peut aussi titrer l'excès d'acide au moyen de la potasse.

499. *Nota.* — Pour le coke, on favorise la destruction du carbone en ajoutant 2 grammes de permanganate de potasse, en poudre, dans la fiole où se trouve l'acide sulfurique à l'ébullition.

500. *Résultats comparatifs.* — Le tableau ci-dessous présente les résultats obtenus comparativement par le procédé WILL et WARRENTRAPP et le procédé KJELDAHL, d'où il ressort que ce dernier procédé donne des teneurs plus régulières, plus fortes, et aussi plus exactes, d'azote. On donnera donc la préférence au procédé KJELDAHL, bien que sa mise en œuvre soit plus difficile et que l'opération soit bien plus longue.

DÉSIGNATION DU COMBUSTIBLE	AZOTE P. 100		AUTEURS
	Will et Warrentrapp.	Kjeldahl.	
Houille de Blanzy.	1,08	1,13	M. Mahler.
— d'Anzin.	1,10	1,18	—
— de Kebao.	0,60	0,65	—
— de Pensylvanic.	0,80	0,76	—
— de Westphalic. 1 ^{er} essai . .	1,61	1,76	M. Schmitz.
— — 2 ^e —	1,16	1,78	—
— — 3 ^e —	1,20	»	—
— — 4 ^e —	0,95	»	—
Coke de Westphalie.	0,71	1,22	—

Dosage de l'oxygène.

501. On obtient l'oxygène par différence :

Matière organique — (C + H + Az) = O.

502. *Nota.* — D'une façon générale, la teneur d'oxygène va en diminuant du lignite à l'antracite en passant par la houille. Inversement, le carbone et le pouvoir calorifique vont en augmentant du lignite à l'antracite.

DÉTERMINATION DU POUVOIR CALORIFIQUE

503. *Définition.* — La puissance calorifique absolue d'un combustible est la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète de l'unité de poids de ce combustible.

Plusieurs moyens très différents peuvent être employés pour déterminer le pouvoir calorifique :

- 1° Détermination expérimentale directe par le calorimètre ;
- 2° Détermination expérimentale par le procédé BERTHIER (réduction de la litharge ;
- 3° Détermination d'après l'analyse immédiate, suivant O. GMELIN et suivant GOUTAL ;
- 4° Détermination d'après l'analyse élémentaire par l'application des formules de DULONG et autres.

1° Détermination expérimentale par le calorimètre¹.

504. C'est évidemment le procédé le plus rationnel et le plus sûr. C'est d'ailleurs celui que l'on emploie de préférence à tout autre depuis que M. MAHLER a étudié et fait construire la bombe calorimétrique qui porte son nom. Nous présenterons ici la description et le fonctionnement de cet appareil d'après le travail accompli par M. MAHLER sous les auspices de la *Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale* (Bulletin mensuel du 12 juin 1892), et suivant la notice que M. Ch. TALANZIER a consacrée à ce calorimètre.

505. *Principe du procédé et de l'appareil.* — Dans une capacité à parois résistantes, on place le combustible ; on introduit ensuite de l'oxygène sous une pression convenable et on ferme exactement l'enceinte. Si l'on immerge alors l'appareil dans l'eau d'un calorimètre et que l'on enflamme par un artifice quelconque le combustible : celui-ci, grâce à la grande quantité d'oxygène, brûle complètement et presque

¹ Voir l'étude complète consacrée à ce sujet par M. SCHEURER-KESTNER dans son ouvrage : *Pouvoir calorifique des combustibles*. Masson, éditeur, Paris, 1896, où l'on trouvera la description détaillée des principaux calorimètres employés avant celui de M. MAHLER.

instantanément. La chaleur dégagée se transmet sans aucune déperdition à l'eau du calorimètre et aux diverses pièces de l'appareil, et il est facile de l'estimer comme dans les opérations calorimétriques. Seulement dans le cas présent, eu égard à la rapidité de l'expérience, la plupart des corrections en usage dans les cabinets de physique deviennent négligeables, par exemple celles qui proviennent de l'évaporation de l'eau.

506. *Description de l'appareil (voir fig. 121).* — L'appareil de M. MAHLER se compose essentiellement d'un obus B, d'un calorimètre D, d'une enveloppe isolatrice A et d'un agitateur S. L'obus est en acier supérieur doux, forgé; la qualité a été choisie avec soin¹.

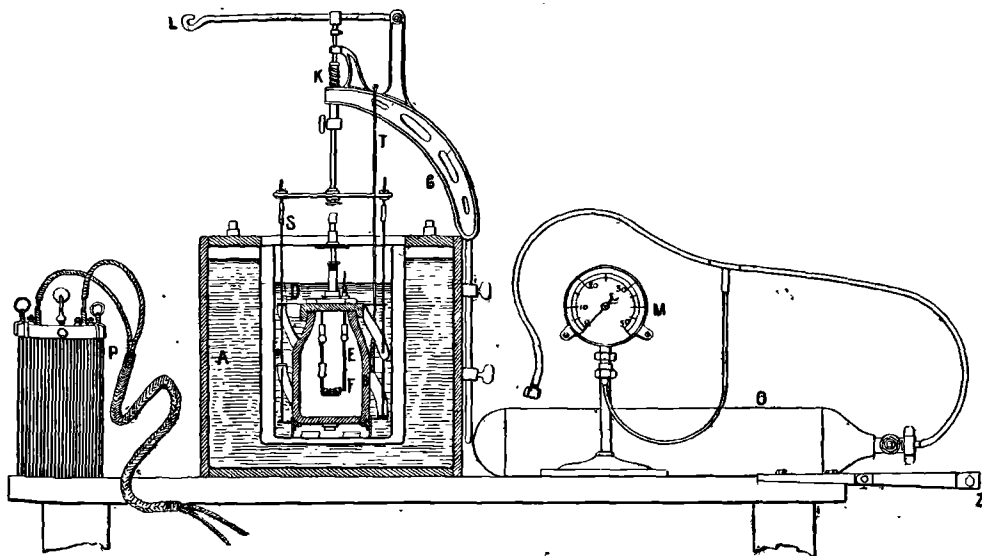


Fig. 121. — Appareil calorimétrique de M. Mahler.

A, enveloppe isolatrice. — B, obus en acier émaillé. — C, capsule en platine. — D, calorimètre. — E, électrode. — F, fil d'acier servant d'amorce. — G, support de l'agitateur. — K, mécanisme de l'agitateur. — L, levier de l'agitateur. — M, manomètre. — O, tube d'oxygène. — P, générateur d'électricité. — S, agitateur. — T, thermomètre. — Z, pièce servant d'étai.

Environ 1/10 grandeur.

L'obus a 654 centimètres cubes de capacité; ses parois ont 8 millimètres d'épaisseur.

Cette capacité, qui est bien plus grande que celle de la bombe calorimétrique de M. BERTHELOT, a d'abord l'avantage d'assurer dans tous les

¹ La chaleur spécifique de l'acier est 0,1150. Cette chaleur spécifique a été déterminée par M. MATIGNON au Collège de France (laboratoire de M. BERTHELOT).

cas une parfaite combustion du charbon par un certain excès d'oxygène, même quand la pureté de ce gaz livré par le commerce laisse un peu à désirer. En outre, l'obus peut ainsi servir à l'étude des gaz des gazogènes de l'industrie qui contiennent jusqu'à 70 p. 100 de matières inertes et dont il faut prendre une quantité importante si l'on veut déterminer une élévation observable de la température du calorimètre. L'obus est nickelé extérieurement. Intérieurement il est préservé par une couche d'émail¹ contre l'action corrosive de l'acide azotique qui se forme toujours pendant la combustion. Cette couche d'émail, nécessaire à la conservation de l'appareil, remplace la chemise de plusieurs milliers de francs de platine qui garnit l'appareil de M. BERTHELOT. L'obturation de l'obus se fait par un bouchon à vis, qui vient serrer une rondelle de plomb. Le bouchon porte un robinet à vis pointeau qui sert à l'introduction de l'oxygène²; il est traversé par une électrode de platine bien isolée, prolongée à l'intérieur par une tige de platine E. Une autre tige de platine, également fixée au bouchon, soutient la capsule plate C où l'on place le combustible à essayer. On enflamme celui-ci en le mettant en contact avec une petite spirale en fil de fer F, qu'un courant électrique brûle au moment voulu et qui joue ainsi le rôle d'amorce. Le calorimètre, l'enveloppe isolatrice et l'agitateur diffèrent par de nombreux détails, qui en ont diminué le prix de revient, des pièces analogues de l'appareil en usage dans le laboratoire de M. BERTHELOT.

L'agitateur hélicoïdal de M. BERTHELOT est ici commandé par une combinaison cinématique très simple et très douce qui permet à l'opérateur d'imprimer, sans fatigue au système un mouvement régulier³.

Signalons encore les thermomètres qui indiquent les cinquantièmes de degré, le générateur d'électricité (magnéto, ou pile au bichromate) de 12 volts et 2 ampères, et un compteur à secondes.

M. MALHER emprunte l'oxygène à un tube fourni par la Compagnie Continentale d'oxygène. Comme la pression convenable pour la combustion de 1 gramme de houille est de 25 atmosphères au plus, et que le tube de modèle courant renferme 1 200 litres (120 atmosphères), on dispose d'une provision pour une centaine d'expériences.

¹ La chaleur spécifique de l'émail est de 0,2045. Cette chaleur spécifique a été déterminée par M. MATIGNON au Collège de France (laboratoire de M. BERTHELOT).

² Le petit carré ménagé au-dessus du bouton moleté du robinet pointeau sert à tefenir au moyen d'une clef quand on fait le serrage du raccord de la partie supérieure.

³ Le mécanisme de l'agitateur est tel que l'on peut régler facilement la course de cet organe et ensuite le faire manœuvrer sans crainte de faire casser le thermomètre.

507. *Détermination d'un pouvoir calorifique avec l'obus.* — L'opération est des plus simples. Voici du reste comment il faut procéder pour déterminer le pouvoir calorifique d'un combustible solide ou liquide.

On pèse 1 gramme de la substance à essayer dans la capsule C, on ajuste le petit morceau de fil de fer F (n° 28 à 30), d'un poids connu, qui sert d'amorce. Après avoir introduit le tout dans l'obus, on serre fortement le bouchon de la chambre de combustion que l'on saisit à cet effet entre les mâchoires d'un étau Z. On met le robinet pointeau de l'obus en communication avec le tube d'oxygène O. Ouvrant ensuite le robinet de celui-ci avec précaution, on laisse entrer l'oxygène dans l'obus jusqu'à ce que le manomètre marque 25 atmosphères. Après avoir fermé le robinet du tube à oxygène, on ferme aussi très exactement le robinet pointeau et on détache le tube qui faisait communiquer l'obus avec le récipient d'oxygène.

Il est recommandé de ne pas peser la substance et en particulier le charbon en poudre trop fine et aussi d'introduire lentement l'oxygène, de peur de soulever par le courant de gaz la matière qui se trouve dans la capsule.

L'obus ainsi préparé est placé dans le calorimètre A. On y dispose le thermomètre T et l'agitateur S, puis l'on y verse l'eau qui a été préalablement jaugée. On agite quelques instants le liquide pour que l'ensemble du système se mette à peu près en équilibre de température et on commence l'observation.

On note la température de minute en minute pendant cinq minutes environ, de façon à fixer la loi que suit le thermomètre avant l'inflammation. Puis on met le feu en approchant de l'obus les électrodes d'une pile ou d'une machine électrique; une électrode est appliquée sur une borne correspondant à la tige de platine E, et l'autre en un point quelconque du robinet. L'inflammation a lieu aussitôt.

On note la température une demi-minute après le commencement de la minute où a lieu la mise en feu, puis à la fin de la minute, et on continue les observations thermométriques de minute en minute, jusqu'au point à la suite duquel le thermomètre commence à baisser régulièrement. C'est le maximum.

On continue l'observation encore pendant cinq minutes, de façon à fixer la loi que suit le thermomètre après le maximum. On a alors les éléments principaux du calcul, et en particulier de l'unique correction calorimétrique qu'il est convenable de faire dans les circonstances de l'opération. C'est la correction due à la perte de chaleur que le calorimètre a éprouvée pendant l'opération.

Cette correction s'effectue facilement d'après la règle suivante, vraie dans de très larges limites, même dans le cas où l'équivalent en eau du système ne serait que la moitié de celui de l'appareil de M. MALHER :

1° La loi de décroissance de température observée à la suite du maximum représente la perte de chaleur du calorimètre avant le maximum et pour une minute considérée à la condition que la température moyenne de cette minute ne diffère pas de plus de 1 degré de la température du maximum.

2° Si la température de la période considérée diffère non de plus de 1°, mais de moins de 2°, de celle du maximum, le chiffre qui représente la loi de décroissance au moment du maximum diminué de 0,005 donne encore la correction cherchée.

Les deux remarques précédentes suffisent dans tous les cas. On conviendra d'ailleurs (et cela sans altérer la précision de l'opération) que la loi de variation suivie pendant la première moitié de la minute où a eu lieu l'inflammation est celle qui existait au moment du minimum.

Pendant toute la durée de l'observation, l'expérimentateur doit avoir soin de faire fonctionner régulièrement l'agitateur.

Lorsque l'observation est terminée, on ouvre d'abord le robinet pointeau, puis l'obus lui-même.

On lave l'intérieur de l'obus avec un peu d'eau, de façon à réunir le liquide acide formé pendant l'explosion¹.

On dose l'acide azotique acidimétriquement, et l'on possède alors tous les éléments du calcul puisque le pouvoir calorifique Q est en somme :

$$Q = \Delta (P + P') - (0,23 p + 1,6 p')$$

Δ étant la différence de température corrigée,

P le poids de l'eau du calorimètre,

P' l'équivalent en eau de l'obus et des accessoires,

p le poids de l'acide azotique (AzO³H) constaté,

p' le poids de la petite spirale de fer,

0,23 la chaleur de formation de 1 gramme d'acide azotique dilué,

1,6 la chaleur de combustion de 1 gramme de fer.

S'il s'agit d'un essai de houille, en procédant ainsi, on ne tient pas compte de la petite quantité d'acide sulfurique qui résulte de l'oxydation du soufre de l'échantillon et qui se trouve dosée comme acide azotique. L'erreur est en effet négligeable dans une expérience industrielle. On

¹ La proportion d'acide entraîné par l'oxygène s'écoulant par le robinet pointeau est absolument négligeable.

peut tenir compte de la chaleur dégagée par la formation de l'acide sulfurique dilué (SO^4H^2), c'est-à-dire 0 calories 73 par gramme de SO^4H^2 . Dans le cas de l'essai d'une substance peu hydrogénée, le coke par exemple, il se forme si peu d'eau que la quantité est insuffisante pour dissoudre les acides. Il convient alors de mettre au fond de l'obus quelques centimètres cubes d'eau dont on tient compte dans le calcul. On procède de même pour un liquide que pour un solide. Toutefois, si le liquide émet des vapeurs sensibles, il est bon de peser la prise d'essai dans une ampoule mince, à pointes effilées, par où passera l'amorce en fil de fer. A l'instant où l'on introduit l'ampoule dans l'obus, il faut avoir soin de briser ces pointes pour permettre l'accès de l'oxygène jusqu'au contact du liquide.

Détermination de l'équivalent en eau du système. — Pour déterminer le terme de correction représentant l'équivalent P' exact en eau du système, le plus simple est de faire la double expérience suivante :

On brûle dans l'obus un poids connu, 1 gramme par exemple, d'un produit de composition bien fixe, tel que la naphthaline avec 2300 grammes d'eau dans le calorimètre.

On brûle ensuite 1 gramme de naphthaline avec seulement 2100 gr. d'eau dans le calorimètre.

On a alors deux équations entre lesquelles on élimine la chaleur de combustion de la naphthaline, et l'on en déduit la valeur de l'équivalent en eau.

Il faut avoir soin de ne peser la naphthaline qu'après l'avoir légèrement fondue. Cette substance est tellement légère que si on ne l'agglomérerait pas ainsi, l'oxygène, en entrant dans l'obus, pourrait en éparpiller quelques milligrammes qui ne seraient pas brûlés.

508. *Exemple.* — Voici un exemple de détermination de pouvoir calorifique avec l'obus de M. MAHLER. Le combustible essayé est un échantillon d'huile de colza⁴. Son analyse élémentaire a donné :

Carbone	77,182
Hydrogène	11,711
Oxygène et azote.	11,107
	<hr/>
	100,000

Le poids essayé est de 1 gramme.

Le calorimètre contient 2200 grammes d'eau.

⁴ La détermination du pouvoir calorifique d'un combustible se pratiquerait exactement de la même façon.

L'équivalent en eau de l'obus et des accessoires est de 481 grammes. L'équivalent en eau 481 grammes adopté par M. MALHER a été déterminé par une méthode spéciale donnant directement la chaleur spécifique du système.

L'appareil étant préparé comme il a été dit ci-dessus, on attend quelques instants pour établir l'équilibre de température dans la masse, puis on met en marche le compteur de minutes et on note les températures comme ci-dessous :

Période préliminaire.

0 minute	10°,23
1 —	10°,23
2 —	10°,24
3 —	10°,24
4 —	10°,25
5 —	10°,25

$\Delta^{\circ} = \frac{10^{\circ},25 - 10^{\circ},23}{5} = 0,004$ (allure ascendante que suit le thermomètre pendant cette période).

On met alors le feu en approchant les électrodes.

Période de combustion.

5 minutes et demie	10°,80
6 minutes.	12°,90
7 —	13°,79
8 —	13°,84 (Maximum)

Période postérieure.

9 minutes.	13°,82
10 —	13°,81
11 —	13°,80
12 —	13°,79
13 —	13°,78

$\Delta_T = \frac{13^{\circ},84 - 13^{\circ},78}{5} = 0,012$ (allure descendante que suit le thermomètre pendant cette période).

On arrête ici les observations thermométriques :

La variation de la température a été :

$$13^{\circ},84 - 10^{\circ},25 = 3^{\circ},59$$

Voyons maintenant les corrections dont il faut tenir compte : le sys-

tème a perdu, pendant les minutes 7 à 8 et 6 à 7, une quantité de chaleur équivalant à :

$$\frac{13^{\circ},84 - 13^{\circ},78}{5} \times 2 = 0,012^1 \times 2 = 0,024$$

Pendant la demi-minute 5 1/2 à 6, il a perdu une quantité de chaleur représentée par :

$$(0,012 - 0,005) \frac{1}{2} = 0,0035$$

et, pendant la moitié de minute 5 à 5 1/2, il gagnait :

$$\frac{10^{\circ},25 - 10^{\circ},23}{5} \times \frac{1}{2} = 0,004^2 \times \frac{1}{2} = 0,002.$$

Par suite, la perte relative à la minute 5 et 6 est :

$$0,0035 - 0,002 = 0,0015.$$

En somme, le système a perdu pendant la durée de l'expérience une quantité de chaleur correspondant à :

$$0,024 + 0,0015 = 0,0255,$$

quantité qu'il faut ajouter aux 3^o,59 déjà trouvés.

La variation de température corrigée est donc 3^o,615 en négligeant les dix-millièmes.

La quantité de chaleur observée est, par suite :

$$(2,200 + 481) \times 3,615 = 9 \text{ calories, } 691815.$$

Prenons : 9 calories, 6918.

Pour avoir le résultat cherché, nous retranchons de ce chiffre :

1^o La chaleur de formation de 0 calories, 13 d'acide azotique (AzO³H) dosé volumétriquement, soit $0,13 \times 0,23 = 0$ calorie, 0299.

2^o La chaleur de combustion de 0^{sr},025 de fil de fer, soit :

$$0,025 \times 1,6 = 0 \text{ calorie, } 0400$$

Soit à retrancher. . . 0 calorie, 0699

Le résultat final est donc 9 calories, 6918 — 0 calorie, 0699 = 9 calories, 6219 ou, pour un kilogramme d'huile, 9 621 calories, 9^o.

¹ Loi de refroidissement après le maximum.

² Loi de variation de température au moment du minimum.

³ Nous avons relaté ci-dessus tous les calculs qui conduisent à l'obtention du pouvoir calorifique scientifiquement précis. *Pour les essais industriels, il suffira de multiplier la différence de température observée par l'équivalent en eau du système pour obtenir une valeur suffisamment approchée.* — Exemple. Pour l'huile de colza : Différence brute observée : $3^{\circ},59 \times (2\ 200 + 481) = 9\ 624$ calories, au lieu de 9 621,9.

509. Concordance des résultats. — Des essais successifs effectués sur la même matière, par le même opérateur ou par des opérateurs différents, avec des obus différents, donnent des résultats qui, le plus souvent, se confondent sans varier jamais d'une façon appréciable.

Nota. — La durée totale d'une détermination, y compris le temps de la pesée initiale du combustible, est de trente à quarante-cinq minutes.

2° Détermination expérimentale par le procédé Berthier.

510. Elle est basée sur la loi de WELTER :

« Le pouvoir calorifique d'un combustible est proportionnel à la quantité d'oxygène nécessaire pour sa combustion. »

511. Principe. — Faire agir, à une température élevée, le combustible sur la litharge ou l'oxychlorure de plomb, de manière à obtenir un culot de plomb dont le poids est proportionnel à la quantité d'oxygène qu'exige le combustible pour brûler.

Une partie de carbone pur réduit $3\frac{1}{4}$ parties de plomb. Si l'on désigne par a le poids du plomb obtenu dans un essai, $\frac{a}{3\frac{1}{4}}$ indique le rapport existant entre le combustible essayé et le carbone pur, rapport toujours inférieur à 1. En multipliant par 100, on l'exprime en nombres entiers.

Si, dans un essai, on a obtenu 30 grammes de plomb, $\frac{30}{3\frac{1}{4}} = 0,88$ est l'effet calorifique absolu du combustible essayé; c'est-à-dire que, comparé à celui du carbone, il est égal à 88 p. 100, ou bien que le combustible essayé contient 88 p. 100 de carbone.

Pour calculer le nombre de calories dégagées par le combustible en brûlant, on multiplie $\frac{a}{3\frac{1}{4}}$ par 8080 (chaleur que dégage 1 kilogramme de carbone en brûlant).

Or $3\frac{1}{4}$ de plomb réduit correspondent à 8 080 calories.

Donc, $\frac{8\ 080}{3\frac{1}{4}} = 237,6$ est le nombre de calories qui correspond à une partie en poids de plomb réduit, et, par suite :

$a \times 237,6$ donne le nombre de calories cherché.

512. Mode opératoire. — Prendre 1 gramme de combustible en poudre excessivement fine et 40 grammes d'oxychlorure de plomb¹.

¹ BERTHIER avait préconisé l'emploi de la litharge, mais l'oxychlorure de plomb présente bien plus de sécurité, car il fond à très basse température, avant la décomposition de la houille.

Mélanger le tout que l'on place dans un creuset de terre réfractaire. On couvre avec 30 grammes d'oxychlorure de plomb et on ajoute, par-dessus, une couche de verre pilé de 6 millimètres d'épaisseur. On lute soigneusement le creuset que l'on introduit dans le four à vent où on le place sur un fromage, puis on chauffe progressivement et, finalement, on donne un bon coup de feu. L'opération dure quarante-cinq minutes. On laisse refroidir, on casse le creuset et on pèse le régule de plomb. La scorie doit être exempte de grenailles. On opère en double et on obtient deux culots dont les poids ne doivent pas différer de plus de 0^{sr},100.

3° Détermination d'après l'analyse immédiate.

513. — A. O. GMELIN a proposé la formule empirique suivante :

$$P = [100 - (\text{eau} + \text{cendres}) 80 - C(\text{H}^2\text{O})$$

Dans laquelle, comme pour toutes les formules qui suivent, P représente le pouvoir calorifique absolu; de plus, C est un coefficient qui varie suivant la teneur en eau hygroscopique; il a pour valeur :

4 pour une quantité d'eau inférieure à . . .	3 p.	100
6 — — — comprise entre . . .	3 et 4,5 p.	100
12 — — — — . . .	4,5 et 8,5	—
10 — — — — . . .	8,5 et 12	—
8 — — — — . . .	12 et 20	—

514. B. M. GOUTAL a été conduit à proposer une autre formule dans laquelle interviennent les matières volatiles et le carbone fixe, c'est-à-dire les parties vraiment calorifiques de la houille.

$$Q = 82 C + Am$$

Dans laquelle :

Q = pouvoir calorifique;

C = carbone fixe;

m = matières volatiles;

A = coefficient calculé d'après la courbe suivante (fig. 122).

515. — *Exemple* : L'analyse a donné :

Carbone fixe	75,80
Matières volatiles	7,60
Cendres	14,00
Humidité	2,60
	<hr/>
	100,000

On cherche d'abord quelle serait la valeur des matières volatiles sur

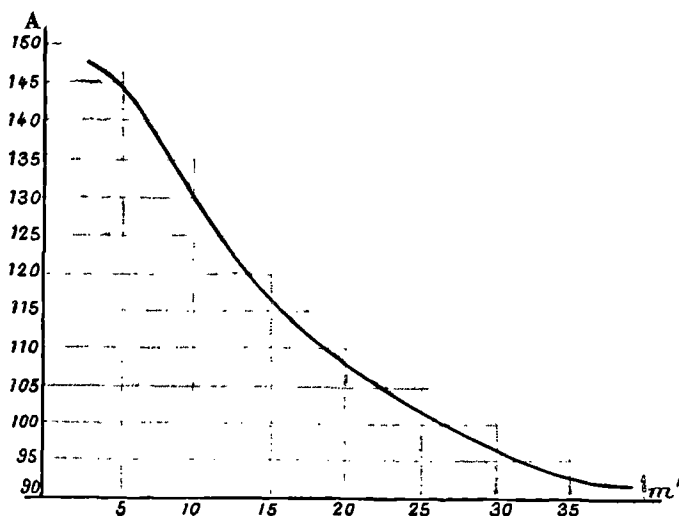


Fig. 122. — Courbe Goutal pour la détermination du pouvoir calorifique des combustibles.

le combustible privé d'eau et de cendres. Cette valeur, que nous désignerons par m' , sera donnée par la formule :

$$m' = m \times \frac{100}{m + C}$$

ce qui, dans le cas présent, donnera :

$$m' = 7,60 \times \frac{100}{7,60 + 75,8} = 9,1.$$

En cherchant, à l'aide de la courbe, la valeur de A correspondante à $m' = 9,1$, nous trouvons 131

La formule $Q = 82 C + Am$ devient :

$$Q = 82 \times 75,80 + 131 \times 7,6 = 7210 \text{ calories.}$$

516. M. GOUTAL a publié dans la *Revue de Chimie Industrielle* (15 mars 1896) les résultats obtenus comparativement par l'application de la formule O. GMELIN, de la formule GOUTAL et par la détermination directe au moyen de l'obus MAHLER en opérant sur un grand nombre de combustibles.

Nous extrayons de ce travail les chiffres suivants :

DÉSIGNATION	POUVOIR CALORIFIQUE		
	Formule Gmelin.	Formule Goutal.	Obus Mahler.
	Calories.	Calories.	Calories.
Anthracite de la Mure.	7 216	7 448	7 504
Houille demi-grasse de la Grand'Combe. . .	7 658	8 396	8 371
— de Lens (veine Dusouich).	7 684	8 371	8 395
— de Roche-la-Molière	7 630	8 525	8 402
— de Montrambert.	9 692	8 276	8 268

Ainsi que le montrent les résultats du tableau ci-dessus, la formule O. GMEIN fournit des résultats qui sont le plus souvent illusoire. Avec la formule de M. GOUTAL on obtient dans la plupart des cas des valeurs satisfaisantes.

4° Détermination d'après l'analyse élémentaire.

517. La formule de DULONG repose sur la loi suivante émise par ce physicien :

« La chaleur dégagée par un combustible est égale à la somme des quantités de chaleur dégagées par la combustion des éléments qui le constituent en ne tenant pas compte, toutefois, de la quantité d'hydrogène qui peut former de l'eau avec l'oxygène du combustible. »

On aura donc :

$$P = 8080 C + 34500 \left(H - \frac{O}{8} \right)$$

dans laquelle 8 080 représentent la chaleur de combustion du carbone C
— 34 500 représentent la chaleur de combustion de l'hydrogène H.

M. MAHLER, se basant sur les travaux de BERTHELOT et PETIT qui ont trouvé 8 137,4 calories pour la chaleur de combinaison du carbone amorphe du charbon de bois, a conseillé d'adopter le nombre 8 140 qu'il a fait rentrer dans la formule simplifiée suivante :

$$P = 8140 C + [34500 H - 3000 (O + Az)]$$

Exemple d'application de la formule :

Houille demi-grasse de la Grand'Combe, abstraction faite de l'humidité et des cendres.

$$\begin{aligned}
 \text{Composition :} \quad & C = 0,91185 \times 8140 = 7422 \\
 & H = 0,04462 \times 34500 = 1539 \\
 & \text{Total.} \quad \underline{8961} \\
 \text{à déduire : } O + Az &= 0,04353 \times 3000 = 130 \\
 & \text{Il reste} \quad \underline{8831 \text{ calories.}}
 \end{aligned}$$

Quelques résultats comparatifs reproduits dans le tableau suivant montreront la relation qui existe entre les pouvoirs calorifiques déterminés :

1° Par la formule de DULONG ; 2° par la formule de MAHLER ; 3° expérimentalement par la bombe calorimétrique de M. MAHLER.

DÉSIGNATION	POUVOIR CALORIFIQUE		
	Formule Dulong.	Formule Mahler.	Obus Mahler.
	Calories.	Calories.	Calories.
Anthracite de Pensylvanie	8 462	8 450	8 256
— de la Mure	8 173	8 172	8 216
— de Kébao (Tonkin).	8 528	8 531	8 532
Houille anthraciteuse de Commentry	8 333	8 360	8 456
— demi-grasse de Roche-la-Molière	8 651	8 689	8 767
— grasse de Saint-Etienne (Treuil)	8 796	8 829	8 857
— à gaz de Montrambert.	8 407	8 494	8 598

D'un autre côté, M. ARTH a effectué quelques expériences sur des houilles dont la teneur d'oxygène varie de 1,589 à 13,004 p. 100. Il a calculé le pouvoir calorifique d'après la formule de DULONG en tenant compte du soufre :

$$P = 8080 C + 34500 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 2162 S$$

Et, d'autre part, il a déterminé expérimentalement le pouvoir calorifique des mêmes houilles au moyen de l'obus MAHLER. Obtenu :

DÉSIGNATION DES HOUILLES	OXYGÈNE	POUVOIR CALORIFIQUE	
		Formule Dulong.	Obus Mahler.
		Calories	Calories
Charbonnages d'Aiseau-Préle (bassin de Charleroi)	P. 100		
Mines de Drocourt (Pas-de-Calais)	1,589	8 430	8 540
Montceau-les-Mines (puits Sainte-Eugénie) 370 mètres	3,680	8 363	8 518
Frankenholz (Bavière rhénane), couche X	7,678	8 364	8 337
— — — — — VII.	8,000	8 426	8 274
— — — — — I.	8,149	8 208	8 229
Montceau-les-Mines, 1 ^{re} couche près des affleurements	8,860	8 085	7 987
	13,004	7 619	7 509

Examen comparatif des divers procédés de détermination du pouvoir calorifique des combustibles.

518. Le procédé par détermination directe est celui qui, toutes choses égales d'ailleurs, se rapproche le plus de l'utilisation réelle du combustible ; il est rapide et précis ; il exige l'emploi d'un appareil dont le prix est aisément abordable aux industriels.

Le procédé BERTHIER, basé sur l'hypothèse de WELTER, ne peut donner de résultats scientifiquement exacts. En effet, le pouvoir calorifique dépend de la proportion de litharge réduite sous l'action du carbone et de l'hydrogène du combustible ; or, les déterminations calorimétriques directes démontrent qu'une partie d'hydrogène et trois parties de carbone, susceptibles de produire une même quantité de plomb, dégagent respectivement 34 500 et 24 420 calories. Le résultat obtenu par le calcul, en partant du poids de plomb réduit, sera donc trop faible dans le cas des combustibles très hydrogénés et trop élevé dans le cas contraire (E. GOUTAL).

Parmi les formules qui s'appuient sur l'analyse immédiate, celle de M. GOUTAL donne des résultats intéressants et suffisamment approchés de la vérité, surtout pour les houilles dont la teneur de matières volatiles est inférieure à 35 p. 100.

Enfin, les formules basées sur l'analyse élémentaire peuvent fournir des indications précises du pouvoir calorifique des combustibles ; malheureusement, on n'obtient les données de ces formules qu'au prix d'un travail fort long et non moins délicat.

519. Conclusion. — Pour les déterminations très précises, on devra donner la préférence au procédé calorimétrique (obus MAHLER).

Par la méthode BERTHIER on aura rapidement, à peu de frais et sans analyse chimique, des résultats dont la valeur absolue est incertaine, mais qui peuvent présenter quelque intérêt quand ils se rapportent à des houilles de même nature.

Enfin, on appliquera la formule de M. GOUTAL pour les houilles dont on aura fait l'analyse immédiate.

520. Remarques. — I. Le pouvoir calorifique des combustibles varie, dans des limites très larges, depuis 5 000 calories pour les lignites jusqu'à 9 000 calories pour les houilles grasses.

520 bis. — II. A notre avis, pour les essais industriels, on doit calculer le pouvoir calorifique des combustibles d'après la matière desséchée à 100° C, sans déduire les cendres.

En effet, l'humidité peut varier suivant des causes accidentelles : pluie, neige, avaries de navire, etc., indépendantes de la volonté des fournisseurs des combustibles, tandis que les cendres, sans faire partie intégrante, parfois, de la substance combustible hydrocarbonée, sont livrées par la mine et payées au même titre que la houille.

Résultats d'analyses et d'essais de combustibles.

521. Analyse mixte, immédiate et élémentaire.

Houille du pays de Galles (par L. CAMPREDON).

Analyse faite sur la houille non desséchée.

Eau hygroscopique	1,50
Matières volatiles.	21,15
Cendres	7,60
Carbone fixe.	69,75
	<u>100,00</u>
Soufre.	1,26 p. 100
Pouvoir agglutinant	12
Phosphore dans les cendres.	0,240 p. 100
Phosphore dans la houille.	0,018 —

522. Houille de Newcastle (par M. PATTINSON).

Carbone fixe	68,14
Matières volatiles hydrocarbonées	25,05
Soufre.	1,04
Cendres	4,44
Humidité	1,33
	<u>100,00</u>

Essai pour coke.

Coke.	73,1
Matières volatiles totales.	26,9
	<u>100,0</u>

523. Analyse de cendres de houille, du pays de Galles (par L. CAMPREDON).

Si O ²	42,50
Al ³ O ³	28,25
Fe ³ O ³	18,75
Mn ² O ⁴	0,19
Ca O	2,80
Mg O	1,85
SO ³	1,03
Ph ³ O ⁵	0,47
Alcalis.	4,20
	<u>100,04</u>

Nota. — Cendres rouge foncé.

524. *Analyse élémentaire et pouvoir calorifique* (par M. MAHLER).

Houille demi-grasse de la Grand'Combe, couche du puits Saint-Jean.

Analyse élémentaire sur la houille telle :

C	87,164
H	4,263
O + Az.	4,161
Eau hygroskopique.	0,610
Cendres.	3,800
	<hr/>
	100,000

Pouvoir calorifique déterminé au moyen de l'obus : 8371 calories.

ANNEXES

I. *Analyse du graphite, du charbon de bois, des lignites de la tourbe et du bois.*

Autant que leur nature le permettra, on suivra pour l'analyse et l'essai de ces matières les méthodes indiquées ci-dessus pour la houille et pour le coke.

525. **Remarques.** — I. *Pour le graphite*, difficile à brûler, on dosera le carbone :

a. Soit par oxydation directe au moyen de l'acide sulfurique et de l'acide chromique, en recevant l'acide carbonique formé, dans une lessive de potasse.

b. Soit par oxydation au rouge dans un courant d'oxygène, en plaçant le graphite dans une nacelle et faisant absorber l'acide carbonique par une solution potassique. Cet essai permettra, en outre, de déterminer la proportion de cendres.

c. Soit en fondant 0^{sr},05 à 0^{sr},10 de graphite dans un tube de verre avec 1^{sr},5 à 3 grammes de litharge. On pèse avant et après fusion. La perte de poids correspond à l'acide carbonique formé (GINTL).

526. — II. Pour le bois, l'échantillon en poudre fine sera obtenu à la râpe.

527. — III. Pour les cendres de bois et de charbon de bois, on attachera une importance toute particulière au dosage des alcalis.

II. *Fusibilité des cendres des combustibles.* — On peut apprécier expérimentalement le degré de fusibilité des cendres, ainsi qu'on le fait à la C^{ie} P.-L.-M, au moyen de types de composition déterminée que l'on chauffe, simultanément avec les cendres à essayer, dans un four spécial (M. SCHMIDT).

III. *Détermination du pouvoir évaporatoire des houilles et briquettes.* — On calcule, comme suit, d'après la marine nationale française, le pouvoir évaporatoire pratique :

Le pouvoir calorifique des combustibles est divisé par 637, nombre de calories nécessaires pour évaporer un litre d'eau. On obtient ainsi le pouvoir évaporatoire théorique dont on prend les $\frac{2}{3}$ pour avoir le pouvoir évaporatoire pratique.

Exemple. — Houille dont le pouvoir calorifique est de 8 000 calories.

Pouvoir évaporatoire théorique $\frac{8\ 000}{637} = 12\ 400$.

Pouvoir évaporatoire pratique $\frac{12\ 400 \times 2}{3} = 8,26$.

Donc 1 kilogramme de houille vaporisera 8 kilog. 260 d'eau.

IV. *Détermination de la cohésion des briquettes.* — L'agglomération des charbons menus est faite par une addition de brai intimement mélangé à la houille, le tout étant chauffé par la vapeur d'eau surchauffée.

La matière, bien malaxée, est comprimée à la presse.

On mesure la cohésion des agglomérés en opérant sur 100 morceaux de briquettes en forme de cubes coupés à la hache et pesant 0 kilog. 500 chacun.

On les soumet à un mouvement de rotation dans un cylindre métallique tournant autour de son axe et portant intérieurement, dans le sens de sa longueur, 4 lames, diamétralement opposées, qui forment saillie.

On fait exécuter à ce tambour 50 révolutions en 2 minutes et on reçoit le charbon essayé sur un crible dont les mailles carrées ont 30 millimètres de côté.

Le poids des morceaux restés sur le crible, multiplié par 2, exprime, en centièmes, la cohésion des agglomérés éprouvés.

Cette cohésion est généralement voisine de 50 pour les briquettes bien agglomérées.

CHAPITRE IV

ANALYSE DES GAZ

SOMMAIRE

Objet et importance de l'analyse et des essais des gaz. — Prélèvement des échantillons. — Appareils pour recueillir les gaz. — Matières solides entraînées. — Caractères analytiques des divers éléments que l'on rencontre dans les gaz.

Dosage des éléments principaux des gaz. — *A.* Dosage des éléments absorbables par les réactifs en dissolution : Acide carbonique ; Oxygène ; Oxyde de carbone par l'appareil Orsat-Salleron.

B. Dosage des éléments inabsorbables, mais combustibles : Formène ; Hydrogène par l'eudiomètre de Riban.

A + B. Dosage des éléments absorbables et des éléments combustibles par l'appareil de Stead.

Dosage des éléments spéciaux les plus importants. — Vapeur d'eau. — Acide sulfureux. — Hydrogène sulfuré.

Détermination du pouvoir calorifique des gaz. — *A.* Directement par l'obus calorimétrique. — *B.* Par le calcul, d'après la composition des gaz. — Exemples d'analyses.

Objet et importance de l'analyse et des essais des gaz.

528. L'analyse des gaz répond à un double but :

a. Renseigner l'industriel sur la valeur des combustibles qui fournissent les gaz par distillation ou autrement ;

b. Fournir à l'ingénieur des indications précieuses sur la marche des appareils qui produisent ou consomment les gaz.

Le chimiste pourra donc avoir à étudier la composition :

1° Des gaz combustibles, obtenus aux gazogènes, en vue de déterminer leur nature et leur pouvoir calorifique ;

2° Des gaz brûlés, pris dans les carneaux et cheminées, pour contrôler la combustion et assurer le réglage de l'afflux d'air ;

3° Des gaz qui prennent naissance dans les appareils métallurgiques.

Prélèvement des échantillons. — Appareils pour recueillir les gaz.

529. Les appareils métallurgiques ou les carneaux dans lesquels on

doit prélever les échantillons de gaz sont généralement de grandes dimensions, et on est rarement assuré que la prise soumise à l'analyse représente réellement la composition moyenne de la masse gazeuse que l'on se propose d'étudier.

On essaye d'obvier à cet inconvénient de diverses façons :

Soit en faisant plusieurs prises et analyses consécutives ;

Soit en prolongeant pendant très longtemps la durée de la prise ;

Soit, enfin, en recueillant un volume assez important de gaz dans un gazomètre.

Dans tous les cas, il importe beaucoup d'indiquer très exactement la manière dont la prise d'échantillon a été faite et d'opérer toujours de la même manière pour obtenir des résultats comparatifs.

530. *Pour les hauts fourneaux et les fours à cuve*, on opère comme suit : on enfonce verticalement dans le fourneau un tube en fer assez long pour atteindre le point où doit être prélevé le gaz que l'on recueille à l'extrémité supérieure du tube coudé à angle droit.

Si la partie du fourneau où l'on doit faire la prise n'est pas accessible par le gueulard, on perce un trou dans la maçonnerie et on y introduit un tube de fer luté dans l'ouverture avec de l'argile.

Enfin, pour étudier les gaz du gueulard (c'est-à-dire, à la sortie du fourneau) dans les appareils marchant à gueulard fermé, ce qui est à peu près général maintenant, on perce un trou dans la conduite collectrice du gaz et on y enfonce, normalement à l'axe de la conduite, un tube de fer jusqu'à ce qu'il rencontre le revêtement de la paroi opposée. La portion du tube qui pénètre dans la conduite porte longitudinalement une petite fente ou un grand nombre de petits trous pour régulariser la prise de gaz.

531. *Pour les carneaux et cheminées*, on opérera de la même façon que pour la conduite des gaz de haut fourneau.

532. *Pour les gazogènes*, la prise est relativement facile. Dans un trou de piquage, sur la plate-forme des gazogènes, on plonge un tube de fer ou de cuivre, soutenu ou luté avec de l'argile ¹.

Si les gaz doivent être analysés sur place, on les recueille directement dans l'appareil employé pour l'analyse ; à cet effet on adapte, au moyen

¹ D'une façon générale, la prise de gaz est bien plus facile dans les appareils tels que hauts fourneaux et gazogènes où les gaz sont sous pression, car ceux-ci s'échappent naturellement. Quand ils sont en dépression comme dans des carneaux et cheminées d'appel, il faut, pour les extraire, déterminer une aspiration suffisante pour les détourner de la voie que le tirage les oblige à suivre.

d'un tube de caoutchouc, l'extrémité du tube de fer à l'appareil dans lequel on détermine une aspiration par un moyen quelconque, de manière à forcer le gaz à pénétrer dans le mesureur.

Souvent les gaz entraînent avec eux des matières solides dont on les dépouille en les filtrant sur un tampon de coton, d'amiante ou de soie de verre, avant de les laisser pénétrer dans l'appareil. Ces matières solides pourraient obstruer les tubes capillaires et entraver le fonctionnement des robinets.

Quand le gaz doit être analysé au laboratoire, on en recueille un volume plus que suffisant, de manière à pouvoir faire plusieurs analyses au besoin, au moyen d'un aspirateur analogue à celui qui est représenté ci-dessous, dont le fonctionnement est très simple et qui nous donne de bons résultats.

Il consiste (fig. 123) en un système de deux flacons de verre à diffé-

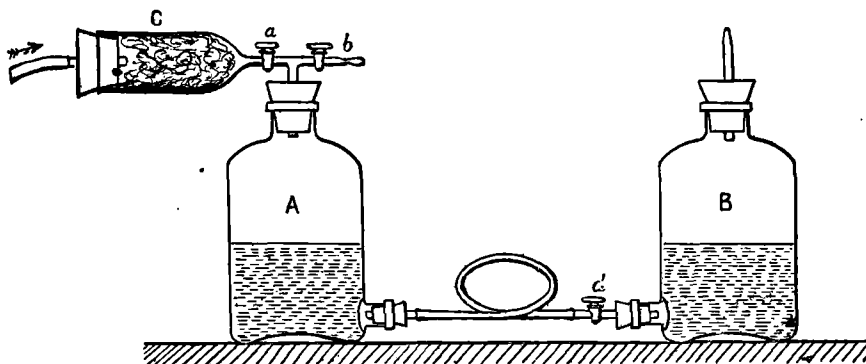


Fig. 123. — Appareil pour le prélèvement des gaz destinés à l'analyse.
Environ 1/3 grandeur pour le tube filtrant et 1/10 grandeur pour le reste de l'appareil.

rence de niveau, A et B, de 2 litres environ de capacité, réunis par un tube de caoutchouc.

B porte, en outre, à sa tubulure inférieure, un robinet de cuivre ou de verre *d*.

A est muni, à son ouverture supérieure, d'un bouchon de caoutchouc percé d'un trou dans lequel passe un tube de cuivre ou de verre en forme de T, terminé d'un côté, en *b*, par un robinet muni d'une olive et de l'autre côté, en *a*, par un second robinet. De plus, à la suite du robinet *a* se trouve un renflement sensible C, rempli de matière filtrante, dont l'ouverture la plus grande peut être fermée au moyen d'un bouchon de caoutchouc percé d'un trou qui livre passage à un bout de tube de verre ou de cuivre. Celui-ci communique, par un tuyau

de caoutchouc un peu long, avec le tube de fer par lequel on opère le prélèvement de gaz.

533. Prélèvement du gaz. — On commence par fermer le robinet *d* ; puis on remplit d'eau saturée de sel marin, le flacon B que l'on élève, et, en ouvrant les robinets *b* et *d*, on fait écouler dans A l'eau contenue en B de manière à remplir A. Ensuite, fermant *d*, on ajoute en B environ 250 à 300 centimètres cubes d'eau et on ouvre *d* de nouveau pour achever de remplir A jusqu'à ce qu'un peu de liquide s'écoule par le robinet *b*. A ce moment, on ferme *b* et *d* et on laisse les flacons sur le sol à la même hauteur.

L'appareil est préparé pour effectuer un prélèvement. A cet effet, on élève le flacon A de 40 à 50 centimètres. On met le collecteur de poussière C en communication avec la prise de gaz et on ouvre les robinets *a* et *d*. L'eau s'écoule de A en B et le gaz la remplace dans le flacon A.

Afin de purger la conduite, on chasse cette première prise de gaz en fermant *a*, ouvrant *b* et élevant B au-dessus de A ; le gaz est expulsé dans l'atmosphère. On peut répéter ce lavage deux ou trois fois si la conduite de gaz est un peu longue.

En dernier lieu, on remplit A avec le gaz¹ à analyser, on ferme tous les robinets et on porte au laboratoire l'appareil contenu dans une boîte *ad hoc*, servant en même temps de support pour élever A ou B afin de déterminer une aspiration.

Pour introduire dans les mesureurs des appareils d'analyse la quantité de gaz nécessaire, on adapte un petit tube de caoutchouc sur l'olive du tube à robinet *b* et on le met en communication avec le mesureur. Après avoir soulevé B, on ouvre *d* et *b* et on délivre le gaz.

534. Remarque. — Dans les cas où l'on veut introduire directement les gaz prélevés dans les appareils d'analyse, on peut employer le tube en T muni de son filtre à poussières. A cet effet, on retire ce tube de son bouchon, puis on ferme *b* et on admet le gaz dans C ; en ouvrant *a*, le gaz s'échappe par la branche verticale du T.

Matières solides entraînées.

535. On peut apprécier la proportion de matières solides entraînées en faisant passer un volume connu de gaz sur un tampon d'amiante ou de soie de verre préalablement pesé ; on le pèse de nouveau après le

¹ Grâce au robinet *d*, que l'on ouvre plus ou moins, on peut prolonger autant qu'on le désire la durée de la prise de gaz.

passage du gaz. L'augmentation de poids correspond aux matières solides entraînées.

Caractères analytiques des divers éléments que l'on rencontre dans les gaz industriels.

536. Acide carbonique (CO²). Absorbé par la potasse, trouble l'eau de chaux.

537. Oxygène (O). Absorbé par le pyrogallate de potasse.

Réaction eudiométrique : $O + H = H^2O$

1 vol. + 2 vol. = 2 vol.

538. Oxyde de carbone (CO). Absorbé par le chlorure cuivreux, acide ou ammoniacal.

Réaction eudiométrique : $CO + O = CO^2$

2 vol. + 1 vol. = 2 vol.

539. Méthane ou *Formène* (CH⁴). Résiste à l'action des réactifs absorbants.

Réaction eudiométrique : $CH^4 + O = CO^2 + H^2O$

2 vol. + 4 vol. = 2 vol. + 4 vol.

540. Azote (Az). Résiste à tous les moyens *pratiques*¹ d'absorption et de combustion.

541. Hydrogène (H). Résiste aux réactifs absorbants.

Réaction eudiométrique : $H + O = H^2O$

2 vol. + 1 vol. = 2 vol.

542. Vapeur d'eau (H²O). Se condense facilement par un abaissement suffisant de la température (principe de l'hygromètre de REGNAULT). On peut l'absorber au moyen du chlorure de calcium, de l'acide sulfurique fort, etc.

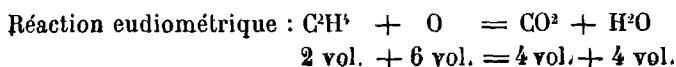
543. Acide sulfureux (SO²). Absorbé par la potasse. Il décolore le papier bleu d'iodure d'amidon.

¹ On peut contrôler sa présence en le mêlant avec un gaz hydrocarboné (l'acétylène par exemple) et faisant passer l'étincelle électrique ; il se forme de l'acide cyanhydrique, caractérisé par l'addition de potasse et de sel ferroso-ferrique.

On pourrait absorber l'azote en le faisant passer sur du magnésium chauffé avec lequel il forme de l'azoture de magnésium.

544. *Hydrogène sulfuré* (H^2S). Absorbé par la potasse; il brunit ou noircit le papier imprégné d'acétate de plomb.

545. *Ethylène* (C^2H^4). Absorbé lentement par l'acide sulfurique anhydre dissous dans l'acide monohydraté.



546. *Acétylène* (C^2H^2). Absorbé par le chlorure cuivreux ammoniacal en produisant un précipité rouge caractéristique d'acétylure de cuivre.

547. *Gaz ammoniac* (AzH^3). Absorbé par l'eau et les solutions acides.

548. *Vapeurs de goudron*. Condensées par refroidissement.

DOSAGE DES ÉLÉMENTS PRINCIPAUX DES GAZ INDUSTRIELS

549. On peut diviser en trois catégories les éléments principaux des gaz, savoir :

A. Éléments absorbables, par les réactifs en dissolution : tels que CO^2 , O, CO que nous doserons au moyen de l'appareil ORSAT-SALLERON.

B. Éléments inabsorbables, mais combustibles en présence d'un excès d'oxygène : tels sont H, CH^4 que l'on peut doser au moyen de l'eudiomètre de M. RIBAN¹.

Nota. — Les éléments inabsorbables et incombustibles, tels que Az, sont dosés par différence.

C. Éléments spéciaux, absorbables ou non, combustibles ou non, dont la recherche répond à un objet déterminé; tels sont vapeur d'eau, SO^2 , H^2S , dont le dosage est fait au moyen de méthodes particulières.

Nous décrirons ci-dessous les procédés et appareils employés pour le dosage des éléments principaux des gaz industriels.

¹ L'appareil de M. STEAD, que nous décrirons un peu plus loin, permet de doser les gaz absorbables et les gaz combustibles dans l'eudiomètre. — Le nombre des appareils cités par les divers auteurs, pour l'analyse des gaz, est déjà considérable; nous mentionnerons les appareils, de BUNSEN, de WINCKLER, de BUNTE, de SCHWABKHOFER, etc., décrits dans l'ouvrage de M. JUPNER de JONSTORFF (*Traité de chimie analytique*).

A. — Dosage des éléments absorbables par les réactifs en dissolution. (Appareil ORSAT-SALLERON.)

550. Dans bien des cas, notamment quand il s'agit d'étudier les produits de la combustion, dans les carnaux et cheminées, en vue de contrôler l'exactitude de l'air admis aux brûleurs, le dosage de l'oxygène, de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone suffit.

L'appareil ORSAT-SALLERON permet de doser très facilement les trois premiers de ces gaz ; l'azote est obtenu par différence.

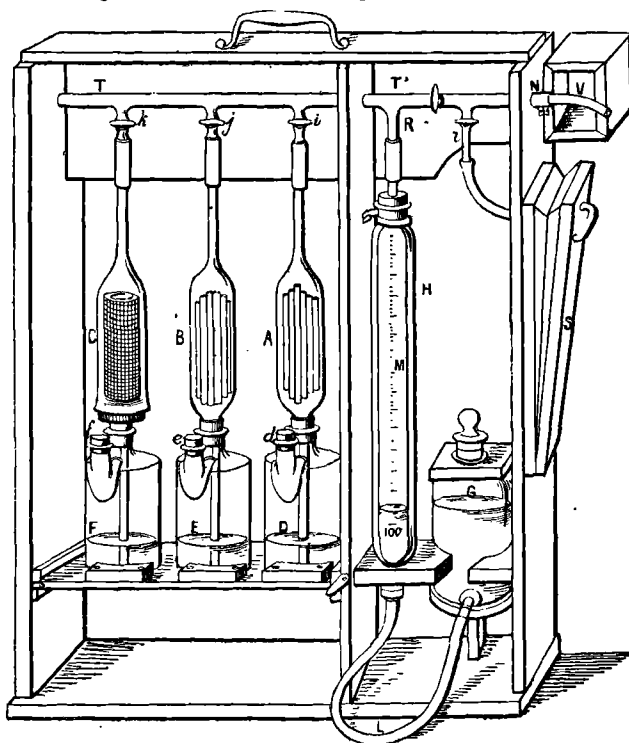


Fig. 124. — Appareil Orsat-Salleron pour l'analyse des gaz.
Environ 1/7 grandeur.

551. *Description de l'appareil (fig. 124).* — Le flacon G contenant de l'eau saturée de sel marin, qui atténue sa faculté dissolvante pour l'acide carbonique, communique, au moyen du tube de caoutchouc L, avec la partie intérieure du tube gradué M, qui est dans un manchon

rempli d'eau afin que la température reste constante pendant la durée de l'opération.

Le haut du tube gradué est relié à un tube horizontal TT' portant un robinet R, ainsi que trois tubulures verticales munies de robinets *i*, *j*, *k*. Ces tubulures sont reliées par des tubes de caoutchouc aux extrémités des tubes A, B, C, nommés laboratoires, dont les extrémités inférieures plongent dans les liquides que contiennent les flacons D, E, F.

L'appareil est mis en communication avec l'espace contenant les gaz à analyser par l'intermédiaire d'un tube de caoutchouc V qui se fixe à l'extrémité du tube de verre N ; enfin, un soufflet S, communiquant avec le tube de verre par le robinet *r*, permet d'extraire l'air de la conduite.

Les liquides du flacon D, E, F, sont introduits par les tubulures de ces flacons.

552. Mode opératoire. — Le robinet R étant ouvert de façon à mettre l'appareil en communication avec l'atmosphère, on élève l'aspirateur G ; l'eau remplit le tube gradué et chasse l'air qui s'y trouve ; on ferme le robinet R, on ouvre le robinet *k* et l'on enlève le bouchon *f*.

En abaissant le flacon G, on produit une aspiration de l'air contenu dans le tube C, qui se remplit du liquide du flacon F ; on amène le niveau du liquide au trait circulaire gravé sur la partie capillaire qui surmonte le laboratoire C, puis on ferme le robinet R et on opère de même pour les deux autres laboratoires B et A ; ensuite, on ouvre de nouveau le robinet *k* ; on élève l'aspirateur, de manière à remplir le mesureur jusqu'au trait supérieur marquant l'origine de la graduation, on ferme le robinet R, puis on établit par la tubulure N la communication de l'appareil avec l'espace contenant le gaz à analyser. On ouvre le robinet *r* en faisant fonctionner le soufflet ; on aspire dans le tube V que l'on purge ainsi de l'air ou du gaz provenant d'une opération précédente. Après quelques instants, on est certain que la conduite V est remplie par les gaz à analyser ; on ferme le robinet *r* et l'on ouvre R, de manière à faire communiquer les tubes T et V et à isoler le soufflet.

L'eau s'écoule dans l'aspirateur, et le tube gradué se remplit de gaz ; lorsqu'elle est revenue au même niveau de part et d'autre, on ferme le robinet R, puis on s'assure que le volume du gaz occupe 100 parties du tube gradué M. On ouvre le robinet *i*, on élève le flacon G ; l'eau chasse le gaz dans le laboratoire A, qui renferme une lessive de soude ; l'acide carbonique est absorbé ; on abaisse l'aspirateur ; le gaz revient dans le mesureur, et le laboratoire A se remplit de lessive ; on ramène celle-ci

jusqu'au trait de repère, puis on ferme le robinet *i*, on place le flacon G de manière que l'eau y soit au même niveau que dans le mesureur, afin que dans celui-ci le gaz soit à la pression atmosphérique ; on lit le volume occupé, et la différence entre la lecture faite avant l'absorption et celle faite après donne le volume du gaz retenu par la soude. On ouvre le robinet *f*, et en opérant de la même manière dans le laboratoire B qui renferme une dissolution de pyrogallate de potasse, on trouve le volume de l'oxygène absorbé.

Enfin, on répète les mêmes manipulations dans le laboratoire C, qui est rempli d'une solution de protochlorure de cuivre ammoniacal, et l'on obtient de la même manière le volume de l'oxyde de carbone.

S'il reste, après ces trois opérations, du gaz non dissous, son volume représente l'azote et les gaz qui ne peuvent pas être retenus par les réactifs précédents.

Pour que les absorptions soient complètes, il est indispensable de laver plusieurs fois les gaz dans chaque laboratoire : on ne passe d'un dosage à l'autre que si deux lectures consécutives sont identiques.

Pour ces diverses analyses on fait usage de la lessive de soude ou de potasse à 36° Baumé ($D = 1,33$) comme absorbant de l'acide carbonique ; d'une dissolution de pyrogallate de potasse à 36° Baumé pour absorber l'oxygène et, enfin, d'une solution de protochlorure de cuivre ammoniacal pour retenir l'oxyde de carbone.

Le protochlorure est obtenu par la dissolution de la toile de cuivre dans une liqueur formée de deux tiers d'une solution saturée de chlorure d'ammonium et de un tiers d'ammoniaque ordinaire à 22°.

Exemple d'analyse.

Gaz brûlé à la sortie des récupérateurs Whithwell (par L. Campredon).

Volume primitif du gaz à analyser.	100 centimètres cubes.
— après absorption par KHO	81 d'où $\text{CO}^2 = 19,0$
— — par le pyrogallate.	79,5 — O = 1,5
— — par le chlorure cuivreux.	77,5 — CO = 2,0
Il reste azote et gaz inabsorbables	77,5 — Az = 77,5
Total	100,0

B. — Dosage des éléments inabsorbables, mais combustibles.

(Eudiomètre de RIBAN.)

553. Il existe un appareil ORSAT modifié par l'adjonction d'un tube de platine pour opérer la combustion des gaz résiduels, ce qui permet de doser approximativement les gaz combustibles.

Nous préférons employer l'eudiomètre de RIBAN. C'est un instrument très simple. Il consiste en une éprouvette de verre fort (fig. 125) dont le bout fermé est terminé par un bouton de verre traversé par deux fils de platine débouchant dans l'eudiomètre.

Entre ces fils jaillissent les étincelles qui déterminent l'explosion.

Le courant électrique est fourni par une forte pile au bichromate ; il traverse ensuite une bobine d'induction capable de donner une étincelle de 10 à 12 millimètres de longueur.

L'extrémité ouverte de l'eudiomètre porte une armature métallique sur laquelle vient s'adapter, par un système de fermeture à baïonnette, un obturateur de métal percé d'un petit trou en son centre.

L'eudiomètre doit être soutenu par un support en ayant soin de faire plonger dans l'eau toute la partie inférieure de l'éprouvette. Une petite pince à ressort dont les branches sont isolées, et portant 2 petites bornes pour recevoir les conducteurs de la bobine, permet de faire jaillir l'étincelle entre les extrémités des fils de platine en appuyant les branches de la pince sur les boutons de platine au sommet de l'éprouvette.

On introduit dans l'eudiomètre une portion plus ou moins importante du résidu gazeux resté dans le mesureur de l'appareil ORSAT-SALLERON. On note le volume et on ajoute une quantité connue et plus que suffisante d'oxygène ; puis, au moyen de l'étincelle électrique, on détermine dans l'eudiomètre, fermé par son obturateur, la combustion de l'hydrogène et du formène.

On lit le volume de gaz restant après explosion et on absorbe par la potasse l'acide carbonique formé. On lit de nouveau et on ajoute du pyrogallate de potasse pour absorber l'excès d'oxygène. Le gaz restant représente l'azote.

Soit m , l'absorption après explosion ¹ ;
 y , le formène ;

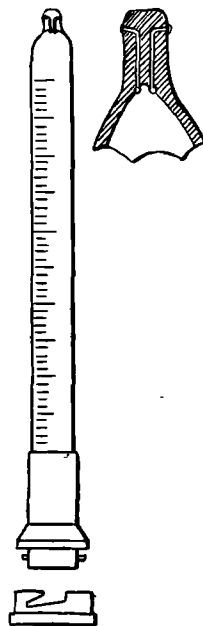


Fig. 125.
 Eudiomètre de Riban.
 Environ 1/3 grandeur.

¹ S'il n'y a pas de diminution de volume après explosion, le mélange gazeux ne contient pas d'hydrogène.

n , l'acide carbonique formé¹ ;

x , l'hydrogène,

on aura $\frac{3}{2}x + 2y = m$

on a d'autre part $y = n$.

d'où $x = \frac{2m - 4n}{3}$

554. Exemple. — Pris 28 centimètres cubes de gaz à examiner. Ajouté 9 centimètres cubes d'oxygène.

Volume total 37 centimètres cubes.

Après explosion 32,5 d'où $m = 4,5$

Après absorption de CO_2 par KHO 31,0 — $n = 1,5$

Après absorption de O par le pyrogallate. . . 25,5 — Az = 25,5

Il en résulte que $n = \text{CO}_2 = \text{CH}_4 = 1,5$,

$$\text{H} = x = \frac{2m - 4n}{3} = \frac{9 - 6}{3} = 1 \text{ centimètre cube.}$$

Donc, les 28 centimètres cubes de gaz analysé renferment :

CH_4	1,5
H	1,0
Az	25,5
	<hr/>
	28,0

Par un calcul très simple on obtiendra la teneur pour cent de chacun des éléments constitutifs.

555. Remarques. — I. Exemple d'analyse, gaz de gazogène par L. CAMPREDON.

CO_2	6,00 (en volume).
O	2,00
CO	15,00
CH_4	7,40
H	5,00
Az	64,90
	<hr/>
	100,00

556. — II. Pour absorber CO_2 on introduit dans l'éprouvette eudiométrique un petit fragment de potasse caustique et on agite fortement en fermant l'eudiomètre avec le doigt.

¹ S'il n'y a pas d'acide carbonique absorbé par KHO , le mélange ne renferme pas de formène. Dans ce cas $\text{H} = x = \frac{2m}{3}$.

Pour absorber l'oxygène, on forme une boulette avec une feuille de papier à cigarettes dans laquelle on renferme une pincée d'acide pyrogallique et un petit morceau de potasse caustique. On introduit vivement la boulette dans l'éprouvette, etc.

557. — III. Les gaz utilisés ou produits au cours des opérations métallurgiques ne renferment, généralement que de faibles quantités d'éthylène (C^2H^4). Ce gaz est brûlé par l'oxygène en même temps que le formène et l'hydrogène; l'acide carbonique formé est compté comme formène.

558. — IV. En vue de brûler l'hydrogène et le formène, nous préférons introduire dans l'eudiomètre de l'oxygène pur afin d'éviter la présence d'un grand excès d'azote apporté par l'air quand on brûle H et CH^4 au moyen de l'oxygène de l'air.

A + B. — Dosage des éléments absorbables et combustibles.

(Au moyen de l'appareil de M. STEAD.)

559. Nous donnons, d'après M. ARNOLD (*Steel Works analysis*), la description complète et le mode d'emploi de cet appareil dont le fonctionnement est satisfaisant et qui permet de réaliser l'analyse des gaz avec une précision qui dépasse presque les besoins de l'industrie métallurgique.

560. *Description de l'appareil.* — Il comprend (fig. 126) un tube à mesurer en verre E d'environ 15 millimètres de diamètre et gradué en fractions de centimètres cubes. Ce tube est étiré à la partie supérieure et à la partie inférieure.

A la partie supérieure est soudé un tube étroit horizontal qui, de chaque côté du mesureur, porte un robinet B et A.

Une des extrémités de ce tube, du côté du robinet A, se termine librement et sert à l'introduction des gaz dans l'appareil. Ces gaz peuvent être contenus dans une cloche tubulée (plongeant dans l'eau ou dans le mercure), ou dans tout autre récipient.

L'autre extrémité horizontale est reliée à la cloche à absorption V munie d'un robinet.

A la partie supérieure du mesureur sont fixés, dans le verre même, deux fils de platine a , entre lesquels on peut faire passer les étincelles électriques, de telle sorte que le tube à mesurer sert en même temps d'eudiomètre.

La partie inférieure étirée du mesureur est reliée par des tubes en caoutchouc et par un tube de verre en forme de T à l'extrémité infé-

rière, également étirée, d'un second tube de verre P de même calibre que A ; l'ouverture supérieure de ce tube est fermée par un bouchon que traverse un tube de verre un peu long.

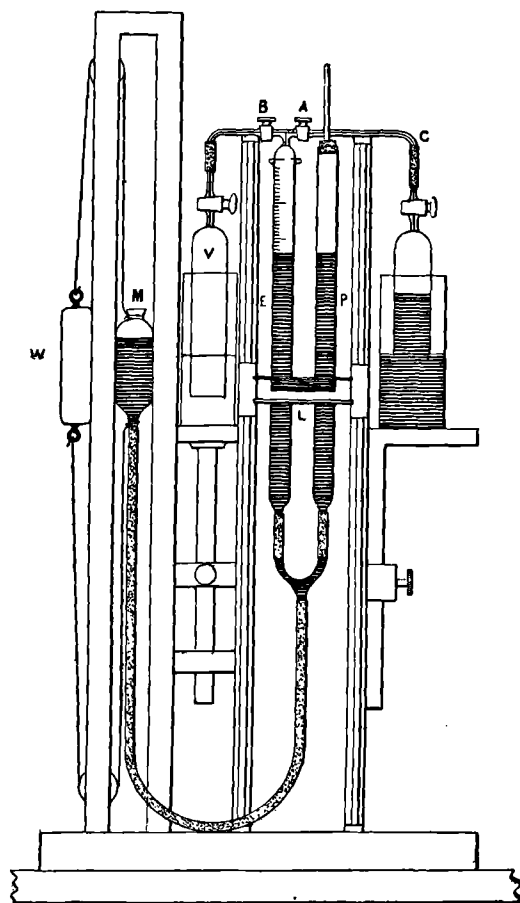


Fig. 126. — Appareil de M. Stead pour l'analyse complète des gaz.
Environ 1/10 grandeur.

La partie intérieure des deux tubes E et P communique, au moyen d'un tuyau de caoutchouc épais, avec le réservoir à mercure M en forme de flacon. Ce réservoir peut être élevé ou abaissé entre deux guides verticaux. Pour faciliter ce mouvement il est équilibré par un fil, passant sur une poulie, à l'une des extrémités duquel se trouve le réservoir tandis que l'autre extrémité porte un contre-poids en plomb W.

En faisant manœuvrer le réservoir à mercure, le tube à mesurer et le

second tube qui lui est parallèle se remplissent, et, en établissant le niveau dans les deux tubes, ce dont on s'assure au moyen d'une règle horizontale, mobile sur un coulisseau, on peut faire la lecture du volume gazeux à la pression atmosphérique.

L'appareil est fixé dans une auge en bois pour éviter toute perte de mercure en cas de fuite ou de rupture.

M. ARNOLD a envisagé le cas d'une analyse de gaz de gazogène ne contenant pas d'oxygène. De plus, dans le mode opératoire indiqué l'oxyde de carbone n'est pas absorbé par le chlorure cuivreux ammoniacal ; il est brûlé en même temps que H et CH⁴. Les équations eudiométriques permettent de déterminer les quantités respectives de CO, H et CH⁴.

Nous modifierons l'exemple cité par M. ARNOLD en intercalant l'opération relative à l'absorption de l'oxygène et en faisant absorber CO par le chlorure cuivreux ammoniacal de telle sorte que le mélange gazeux restant après absorption de $\text{CO}^2 + \text{O} + \text{CO}$ sera traité dans le tube eudiométrique exactement de la même façon que dans l'eudiomètre de RIBAN.

Mode opératoire.

561. Mesure du volume de gaz employé. — Au-dessus du tube capillaire du collecteur qui contient le gaz on place un bout de caoutchouc épais que l'on remplit de mercure. Le laboratoire (absorbent) et son prolongement en tube capillaire jusqu'à B sont remplis avec une solution de potasse caustique à un tiers, par aspiration au moyen du tube eudiométrique préalablement rempli de mercure ; il suffit pour cela d'abaisser le réservoir M. Le robinet B est ensuite vivement fermé. Le robinet A est ouvert, le réservoir de mercure est élevé en abaissant le contre-poids W jusqu'à ce que le mercure dégoutte jusqu'en C.

Le robinet est alors fermé. Le tube de caoutchouc du réservoir ayant été d'abord adapté à C, le réservoir M est abaissé, le robinet et celui du réservoir à gaz sont ouverts et on introduit dans l'eudiomètre E environ 80 volumes de gaz. Les deux robinets sont alors fermés et le réservoir à gaz détaché.

On fait ensuite mouvoir soigneusement le réservoir M jusqu'à ce que le niveau des ménisques dans les tubes E et P soit le même quand on les examine avec l'arête supérieure du niveau L.

Noter le nombre de centimètres cubes de gaz dans l'eudiomètre (1^{re} lecture).

562. Première absorption. — Élever le réservoir M et ouvrir le robi-

net B jusqu'à ce que le gaz ait passé en V et que le mercure commence à goutter dans le vase ; alors, fermer le robinet. Pendant que la potasse absorbe CO^2 ¹, ouvrir le robinet A jusqu'à ce que le mercure s'écoule en C chassant le gaz contenu dans la canalisation entre E et A ; ensuite fermer A. Après 5 minutes on abaisse M, on ouvre le robinet B et on renvoie les gaz dans le mesureur E *en prenant soin de ne pas laisser la solution de potasse dépasser B*. Les niveaux ayant été soigneusement rétablis, lire de nouveau (2^e lecture).

563. Deuxième absorption. — On change alors la cloche à absorption contenant la potasse et on la remplace par une cloche qui contient du pyrogallate de potasse ; on y dirige les gaz qui y sont maintenus pendant quelques minutes pour que l'oxygène soit absorbé, puis on renvoie les gaz dans le mesureur ; on rétablit le niveau et on lit le volume gazeux (3^e lecture).

564. Troisième absorption. — Opérer comme on l'a fait pour O et CO^2 afin d'absorber CO qui est retenu par une solution de chlorure cuivreux ammoniacal dans laquelle baigne une toile de cuivre. On ramène les gaz dans le mesureur et on lit (4^e lecture).

565. Première explosion. — Introduire dans le mesureur 20 à 25 centimètres cubes d'oxygène pur contenu dans un gazomètre et privé d'acide carbonique par barbotage dans la potasse.

On ferme A, on égalise la hauteur des colonnes de mercure et on lit le volume de gaz (5^e lecture).

Au moyen de deux conducteurs reliés à une bobine de Ruhmkorff on fait jaillir, entre les bouts des deux fils de platine, une étincelle assez forte qui détermine la combustion de H et CH^1 . On laisse refroidir et ensuite on égalise les niveaux et on note le volume (6^e lecture).

566. Quatrième absorption. — Le gaz restant est dirigé dans l'absorbent à potasse qui retient l'acide carbonique formé. On lit de nouveau (7^e lecture).

567. Cinquième absorption. — Le gaz privé d'acide carbonique est renvoyé dans la cloche à absorption de l'oxygène remplie de pyrogal-

¹ On faciliterait beaucoup l'absorption de CO^2 et O en disposant dans le laboratoire absorbent un faisceau de petits tubes de verre pour augmenter la surface de contact du réactif et des gaz analysés, ainsi qu'on le fait dans les laboratoires de l'appareil ORSAT-SALLERON.

late de potasse qui retient l'excès de gaz comburant ajouté pour opérer la combustion, et on lit (8^e lecture).

Le gaz inabsorbable et incombustible restant représente l'azote.

En résumé les observations faites se présentent comme suit :

Lecture.

- 1^{re}. Volume total du gaz essayé V.
- 2^e — du gaz après absorption de CO². . . N, d'où V — N = CO².
- 3^e — — — — — de O. . . N', d'où N — N' = O.
- 4^e — — — — — de CO . . . N'', d'où N' — N'' = CO.
- 5^e — — — — — addition de O. V'.
- 6^e — — — — — explosion. M, d'où V' — M = m.
- 7^e — — — — — absorption de CO². . . M', d'où M — M' = n = CO² formé.
- 8^e — — — — — absorption de O en excès. F, d'où F = Az.

On obtient donc par de simples soustractions les teneurs de CO², O, CO, CH⁴, Az. Quant à l'hydrogène, on calcule son volume d'après l'égalité déjà établie à propos de son dosage par l'eudiomètre de RIBAN.

$$x = H - \frac{2m - 4n}{3}$$

En sorte que l'on possède tous les éléments de calcul, ainsi que le montre l'exemple suivant relatif à l'analyse d'un gaz de gazogène de l'École technique de Sheffield. Gazogène en marche peu satisfaisante. On a opéré sur 87,5 centimètres cubes de gaz.

- 1^{re} Lecture . . . V = 87,5.
- 2^e — . . . N = 81,0 d'où 87,5 — 81,0 = 6,5 = CO².
- 3^e — . . . N' = 81,0 d'où 81,0 — 81,0 = 0,0 — oxygène.
- 4^e — . . . N'' = 63,5 d'où 81,0 — 63,5 = 17,5 — CO.
- 5^e — . . . V' = 88,5.
- 6^e — . . . M = 65,25 d'où 88,5 — 65,25 = 23,25 = m.
- 7^e — . . . M' = 60,75 d'où 65,25 — 60,75 = 4,50 = n = CO² formé.
- 8^e — . . . F = 49,5 d'où 49,5 = Az.

De ces données on déduit la composition ci-dessous.

	CO ²	= 6,5
	O	= 0,0
	CO	17,5
H = $\frac{2m - 4n}{3}$ = $\frac{46,5 - 18}{3}$ =		9,5
CH ⁴ = n = CO ² formé =		4,5
	Az	<u>49,5</u>
		87,5

568. Remarques. — I. Le mode opératoire modifié que nous venons d'indiquer permet de faire le dosage de H et CH⁴ sur un volume important de gaz,

puisque la combustion est effectuée après élimination de CO ; il suffit donc d'introduire un volume d'oxygène suffisant pour brûler $H + CH^4$. On peut donc prendre pour l'analyse 95 à 100 centimètres cubes de gaz de gazogène marchant à la houille crue.

569. — II. *Précautions à observer.* — Les robinets de l'appareil seront légèrement enduits de vaseline et on prendra grand soin de ne pas les laisser venir au contact de la potasse caustique ; autrement l'appareil pourrait être cassé en essayant de les ouvrir. Quand on ne se sert pas souvent de l'appareil, les bouchons de verre doivent être enlevés et remplacés par des bouchons de liège pour empêcher la poussière de pénétrer dans les tubes capillaires.

570. — III. Pour convertir en teneur pour 100 les résultats trouvés dans l'exemple ci-dessus, il suffit de procéder au simple calcul de proportions suivant

$$\begin{array}{rcl}
 CO^2 & = & \frac{6,5 \times 100}{87,5} = 7,4 \text{ p. } 100 \text{ en volume} \\
 O & = & 0,0 \\
 CO & = & \frac{17,5 \times 100}{87,5} = 20,0 \\
 H & = & \frac{9,5 \times 100}{87,5} = 10,9 \\
 CH^4 & = & \frac{4,5 \times 100}{87,5} = 5,1 \\
 Az & = & \frac{49,5 \times 100}{87,5} = 56,6 \\
 & & \hline
 & & 100,0
 \end{array}$$

DOSAGE DES ÉLÉMENTS SPÉCIAUX LES PLUS IMPORTANTS

Vapeur d'eau.

571. A. *Absorption de la vapeur d'eau par les corps desséchants.* — A cet effet, on fait passer un volume connu de gaz, dépouillé des matières solides par filtration, à travers un tube en U, garni de chlorure de calcium ou de ponce sulfurique, préalablement pesé. L'augmentation de poids représentera la vapeur d'eau retenue par le tube dessiccateur.

572. B. *Dosage hygrométrique.* — Suivant M. MAHLER⁴ on arrive rapidement à évaluer la vapeur d'eau mélangée à un gaz en la dosant hygrométriquement, c'est-à-dire en faisant fonctionner dans le gaz un hygromètre analogue à ceux des météorologistes.

⁴ *Bulletin mensuel de la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale*, juin 1892.

La figure 127 montre la disposition de l'hygromètre à condensation employé à cet effet.

L'hygromètre, imité de celui de REGNAULT, comprend un réservoir constitué par un dé de cuivre mince nickelé, dont une des faces est aplatie en vue de faciliter la constatation du point de rosée. Le dé porte un couvercle vissé, que traverse un thermomètre, divisé en demi-degrés. Le couvercle est aussi traversé par un tube métallique long de 150 millimètres. L'appareil hygrométrique est complété par une poire en caoutchouc aspirante, qu'un tube unit au tube métallique.

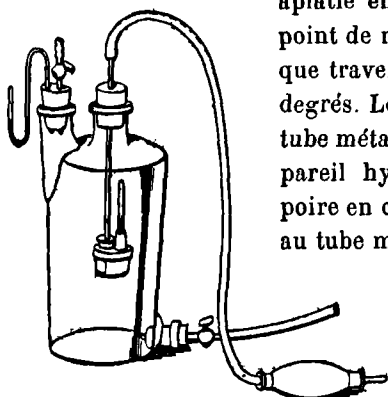


Fig. 127. — Hygromètre de Mahler, à condensation.
Environ 1/6 grandeur.

Pour effectuer une expérience, on introduit l'hygromètre, garni d'éther, dans une grande fiole tubulée, préalablement desséchée. La fiole porte des robinets, des bouchons de caoutchouc et un manomètre comme le montre la figure.

On fait circuler dans tout l'appareil le gaz à essayer assez longtemps pour que l'air soit complètement déplacé, et que la fiole soit finalement pleine de gaz, sous la pression atmosphérique et à la température ambiante.

On isole le gaz et on agit deux ou trois fois sur la poire, et bientôt on observe le point de saturation et la température qui lui correspond.

Comme le mouvement de la poire aspire toujours une petite quantité de gaz, le manomètre à mercure indiquerait une dépression si l'on ne remédiait à cette cause d'erreur. Il suffit par exemple, de relier la poire à l'un des robinets de la fiole de façon à refouler le gaz aspiré dans la fiole même. La poire est disposée à cet effet.

On introduit bien ainsi quelques traces de vapeur d'éther dans le gaz, mais l'erreur est négligeable.

Grâce à la longueur du tube de caoutchouc reliant la poire à l'hygromètre, grâce aussi à la netteté des divisions du thermomètre on observe le point de rosée de loin, sans échauffer l'appareil.

L'expérience s'achève par la lecture de la table de REGNAULT¹, qui donne la tension de la vapeur d'eau; on en déduit, au besoin, le poids de l'eau par litre de gaz.

¹ Voir, par exemple. *Cours de physique*, par M. J. JAMIN. Édition de 1878, t. II, p. 223.

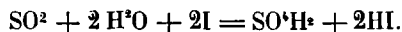
Si, dans un appareil du genre de celui ci-dessus décrit, le thermomètre hygrométrique présente une échelle suffisamment longue et que, de plus, l'eau soit substituée à l'éther, on conçoit la possibilité d'apprécier la proportion d'eau en suspension dans des gaz chauds. Or, cette évaluation intéresse les industriels qui se servent des gazogènes.

Acide sulfureux.

573. On rencontre ce gaz dans les produits de la combustion de la plupart des appareils métallurgiques; mais son dosage est surtout intéressant dans les gaz sortant des fours de grillage des pyrites, blends, galènes, etc.

574. Principe. — Faire agir un volume déterminé ou déterminable de gaz sulfureux sur une quantité connue de solution d'iode dans l'iodure de potassium sensibilisée par l'addition de quelques gouttes d'empois d'amidon.

L'acide sulfureux et l'iode réagissent comme suit :



Lorsque l'iode est transformé en acide iodhydrique, la liqueur se décolore complètement. Il suffit alors de noter le volume de gaz qui a produit cet effet pour calculer sa teneur en SO° . Le principe de ce procédé a été imaginé par REICH; l'appareil employé pour sa mise en œuvre a été simplifié par LUNGE.

A (fig. 128) est un flacon de 1 litre ou une éprouvette à absorption portant un bouchon de caoutchouc percé de trois trous dans lesquels passent :

1° Un petit tube *a* qui communique avec la source de gaz par le tube de caoutchouc *b*.

2° Un tube de verre *c* qui communique avec le flacon B.

3° Le troisième trou est fermé par un petit bouchon *d*.

B est un flacon aspirateur de 2 à 3 litres muni d'un tube *h* formant siphon et serré par une pince *i*.

C est une éprouvette graduée de 250 centimètres cubes.

Dans le flacon A on met environ 500 centimètres cubes d'eau distillée, quelques gouttes d'empois d'amidon et une petite quantité de liqueur d'iode à 1^{er},27 par litre. Ensuite on ouvre la pince *i* et on détermine une aspiration qui force le gaz à venir barboter dans le flacon A. Dès que le liquide bleu est décoloré, on ferme la pince *i* et on rajoute une

nouvelle quantité d'iode, en A, par l'ouverture *d*. On rebouche *d* et on ouvre *i* pour faire écouler de l'eau jusqu'à ce que le liquide, dans le tube *a*, arrive en *a'*. On ferme *i* et on jette l'eau qui se trouve dans l'éprouvette. Puis on recommence à faire couler l'eau, en agitant le flacon A, jusqu'à décoloration. On ferme *i* et on lit le nombre de centimètres cubes d'eau écoulés dans l'éprouvette.

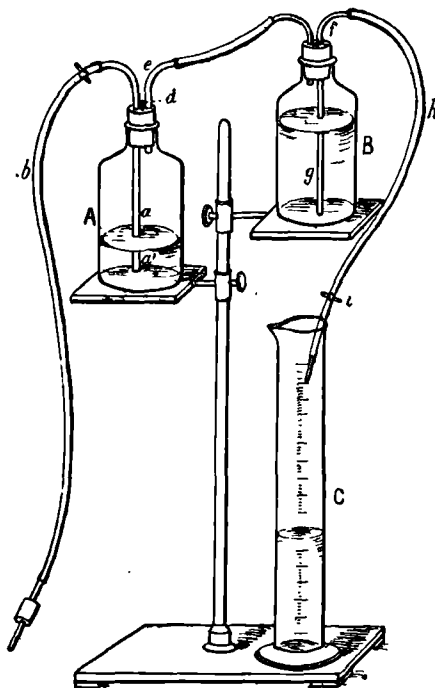


Fig. 128. — Appareil de Lunge pour le dosage de l'acide sulfureux dans les gaz.
Environ 1/10 grandeur.

Un centimètre cube de liqueur d'iode décolorée représente $0^{\text{sr}},00032 \text{ SO}^2$
 $= 0^{\text{cc}},1114 \text{ SO}^2$. Donc les n centimètres cubes d'iode décolorés représentent $n \times 0,00032 \text{ SO}^2$ qui occupent (à 0° et 760) $0,1114 n^{\text{cc}}$.

Le volume d'eau écoulé dans l'éprouvette représente le volume m de gaz passé auquel il faut ajouter le volume de SO^2 absorbé.

Donc le volume gazeux avant absorption était : $m + 0,1114 n^{\text{cc}}$.

La teneur p. 100 du mélange gazeux en SO^2 est, en volume

$$\frac{100 \times 0,1114 n}{m + 0,1114 n} = \frac{11,14 n}{m + 0,1114 n}$$

575. Exemple (gaz de grillage d'une galène).

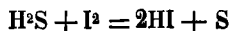
Introduit dans le flacon d'absorption 10 centimètres cubes de liqueur d'iode = 0,0127 I = 0,0032 SO² = 1^{cc}114 SO².

Supposons qu'il ait fallu faire écouler 150 centimètres cubes d'eau pour obtenir la décoloration on aura :

$$\frac{11,14 \times 10}{150 + 0,1114 \times 10} = \frac{111,4}{150 + 1,114} = \frac{111,4}{151,114} = 0,73 \text{ p. } 100.$$

Hydrogène sulfuré.

576. On pourra doser ce gaz de la même façon que SO². En effet H²S et I réagissent comme suit :



La même liqueur d'iode pourra donc servir pour doser les deux gaz.

1 centimètre cube de liqueur d'iode à 1,27 d'iode par litre = 0,00127 I = 0,00017 H² S.

577. Remarque. — H²S et SO² sont des gaz incompatibles en présence de la vapeur d'eau qui existe dans la plupart des gaz de la métallurgie.

D'ailleurs ces deux gaz sulfurés prennent naissance dans des conditions bien différentes.

Le premier se forme dans les appareils où règne une atmosphère réductrice, tandis que le second résulte de la combustion du soufre dans une atmosphère oxydante, comme dans les fours de grillage, dans les gaz brûlés, etc.

DÉTERMINATION DU POUVOIR CALORIFIQUE DES GAZ

578. Il est à peine utile de faire ressortir tout l'intérêt que présente la détermination du pouvoir calorifique des gaz employés comme combustibles soit à leur sortie des gazogènes, soit à leur entrée dans les appareils de récupération annexés aux hauts fourneaux (systèmes WHITWELL, COOPER, etc.).

De même que pour les combustibles solides ou liquides, on peut déterminer le pouvoir calorifique des gaz :

A. Directement, par le calorimètre;

B. Par le calcul basé sur la composition chimique du gaz.

579. A. Détermination directe au moyen de l'obus calorimétrique de M. MAHLER, déjà décrit (Voir § 504 et suivants).

La manipulation est aisée. Après avoir fait le vide dans l'obus exactement jaugeé, on le remplit une première fois de gaz; on le vide une seconde fois et on introduit définitivement le gaz sous la pression barométrique et à la température du laboratoire; on ajoute alors l'oxygène et on procède comme pour les solides et les liquides.

La détermination du pouvoir calorifique des gaz offre une difficulté particulière; il faut se garder de diluer le gaz dans une quantité telle d'oxygène que le mélange cesse d'être combustible.

Pour le gaz d'éclairage, cinq atmosphères d'oxygène suffisent. Pour le gaz des gazogènes industriels, on ne dépasse pas une demi-atmosphère mesurée avec un manomètre à mercure.

M. MALHER cite comme exemple l'essai calorimétrique d'un gaz de gazogène présentant la composition suivante, en volume :

CO ²	5
O	0
CO	21
CH ⁴	2
H	12
Az.	60
	100

. Pouvoir calorifique de 1 mètre cube de gaz à 0° et sous une pression de 760 millimètres = 1112 calories.

580. Remarque. — La détermination directe est très rapide. Il faut environ 30 à 40 minutes pour faire un essai.

581. B. Par le calcul, d'après la composition chimique des gaz. — Nous prendrons comme exemple le gaz de gazogène essayé directement par M. MAHLER avec la bombe calorimétrique et dont la composition centésimale, en volume, est indiquée ci-dessus.

Il importe d'abord d'exprimer en poids les éléments calorifiques de ce gaz, savoir CO², CH⁴ et H.

Il suffit pour cela de multiplier le volume de gaz ramené au mètre cube par le poids du litre. Le poids obtenu est multiplié ensuite par la chaleur de combustion de chaque gaz présent et on additionne les résultats trouvés pour connaître le pouvoir calorifique du gaz.

On a ainsi¹ : $P = 2\ 403\ CO + 13\ 063\ CH^4 + 34\ 450\ H.$

Volume de gaz.	Poids du titre.	Poids du gaz.	Chaleur de combustion.	Chaleur dégagée.
CO — 210 litres	1 ^{sr} ,2644	263 ^{sr} ,42	2 403	632,9cal.
CH ⁴ — 20	0 ^{sr} ,7168	14 ^{sr} ,33	13 063	187,1
H — 120	0 ^{sr} ,0896	10 ^{sr} ,75	34 450	370,3

Pouvoir calorifique total = 1190,3 cal.

Nota. — L'essai calorimétrique direct a donné 1.112 calories.

582. Remarque. — On ramène à 0° et à la pression de 760 le volume du gaz en appliquant la formule suivante dans laquelle on admet que les gaz sont saturés de vapeur d'eau :

$$V_0 = \frac{V(H - f)}{760(1 + \alpha t)}$$

dans laquelle :

- V = le volume observé ;
- H = la pression barométrique observée ;
- f = la tension de la vapeur d'eau à t° ;
- α = le coefficient de dilatation du gaz ;
- t = la température observée.

On évite le plus souvent les calculs ci-dessus en faisant usage de tables et barèmes tels que ceux que nous avons placés à la fin de cet ouvrage (Voir tableau B²).

Exemples d'analyses.

583. Nous avons déjà cité quelques exemples d'analyses de gaz. A titre de documents intéressants nous relaterons ici les compositions suivantes

¹ Chaleur dégagée par la combustion de 1^k CO = 2 403 calories (ARNOLD).
1^k CH⁴ = 13 063 — —

Si le gaz contenait de l'oxygène, il faudrait en tenir compte ainsi qu'on l'a fait pour les combustibles solides. On aurait :

$$P = 2403\ CO + 13069\ CH^4 + 34450\ (H - \frac{O}{8}).$$

² On peut aussi ramener à 0° et 760 le volume des gaz au moyen du *correcteur barométrique des volumes*. C'est un tube barométrique contenant 100 centimètres cubes de gaz à 0° et 760; on note les variations qu'il éprouve au moment de l'opération et on obtient ainsi la correction qu'il faut faire subir aux gaz mesurés. Il suffit pour cela d'effectuer une simple règle de trois. Voir description complète dans l'ouvrage de WINKLER, page 27 et suivantes.

Exemple. — Le correcteur indique 104 centimètres. Le volume cherché V₀ à 760 s'obtiendra par la proportion suivante :

$$V_0 \cdot 760 = \frac{V \times 100}{104} \quad (V = \text{volume observé}).$$

Nota. — Cet appareil peut donner des indications satisfaisantes pour la pression, mais incertaines pour la température, car on n'est pas assuré que la température des gaz à mesurer soit exactement celle du gaz contenu dans le correcteur.

que nous empruntons à l'ouvrage de M. LEDEBUR¹ en y joignant le pouvoir calorifique de 1^{m³} et la température théorique de combustion de chaque gaz.

NATURE DU GAZ	H	CO	CH ⁴	CO ²	O	Az	Pouvoir calorifique de 1 ^{m³} .	Température de combustion.
							Calories.	Degrés.
Gaz des hauts fourneaux	2,0	24,0	2,0	12,0	»	60,0	950	1 790
Gaz de gazogène à la houille	8,3	25,5	2,0	4,8	»	59,4	1 220	1 925
Gaz à l'eau	48,0	43,0	1,0	3,5	»	4,5	2 600	2 740

¹ *Le Chauffage au gaz dans ses applications à la métallurgie.* Traduction française de M. KRAWTZOFF.

CHAPITRE V

ANALYSE ET ESSAI DES MATÉRIAUX RÉFRACTAIRES

SOMMAIRE

Généralités relatives à l'emploi des matériaux réfractaires dans la métallurgie.

Matériaux acides. — *Analyse mécanique des argiles, des terres et des sables.* — *Analyse chimique des matériaux réfractaires acides : argiles, sables, terres, briques plus ou moins alumineuses.* — *Essais pyrométriques des argiles.*

Analyse chimique des matériaux basiques : castine, chaux, magnésie, carbonate de magnésie, magnésie grillée, Bauxite.

Analyse chimique des matériaux neutres : fer chromé.

Exemples de composition de matériaux réfractaires.

Généralités relatives à l'emploi des matériaux réfractaires dans la métallurgie.

584. L'application des températures élevées que nécessitent la plupart des opérations métallurgiques donne une importance spéciale au choix des matériaux réfractaires employés pour la construction ou le revêtement des appareils.

D'autant plus que les matériaux réfractaires doivent également dans la plupart des cas résister à l'usure mécanique produite par le frottement et à la corrosion chimique résultant des matières chargées et de l'action des laitiers ou scories élaborés au cours du travail métallurgique. Il faut donc rechercher à la fois les matériaux les plus réfractaires et ceux qui résistent le mieux à l'usure et à la corrosion.

On peut diviser en 3 catégories les matériaux réfractaires :

585. 1° **Matériaux acides :** c'est-à-dire ceux dans lesquels la silice domine, tels que sables quartzeux, terres, argiles, briques de silice, briques réfractaires de toute sorte.

586. 2° **Matériaux basiques :** c'est-à-dire ceux dans lesquels les bases comme la chaux, la magnésie, l'alumine ou l'oxyde de fer

dominant, tels que : la castine ou-carbonate de chaux, la chaux, la dolomie, le carbonate de magnésie, et enfin la bauxite.

587. 3° *Matériaux neutres*, minerais de chrome (chromite ou fer chromé).

Les matériaux acides sont employés pour le revêtement des fours et appareils dans lesquels on doit produire un laitier de nature siliceuse, tels que les hauts fourneaux, fours Martin-Siemens à sole acide, convertisseurs Bessemer, etc.

Les matériaux basiques, au contraire, sont employés dans les appareils où la scorie produite est elle-même basique, tels que convertisseurs Thomas, fours Martin-Siemens à sole basique.

Enfin le fer chromé peut être utilisé indifféremment quelle que soit la nature du laitier produit. Cependant, jusqu'à ce jour, il a été surtout employé pour la construction de la sole et des revêtements des fours Martin-Siemens.

MATÉRIAUX ACIDES

588. Nous distinguerons :

1° *Matières premières brutes ou crues* : *a*, argiles ; *b*, terres ; *c*, sables ;

2° *Matières façonnées et cuites plus ou moins alumineuses* ; *a*, briques de silice ; *b*, briques réfractaires plus ou moins alumineuses.

Cette division a été établie parce que pour les matières de la première catégorie il peut être intéressant et même indispensable de faire l'analyse mécanique en même temps que l'analyse chimique, tandis que pour la seconde catégorie l'examen chimique est suffisant.

Analyse mécanique des argiles, terres et sables.

589. L'argile est un mélange de différents silicates avec du sable quartzueux ; elle provient de la désagrégation, sous l'influence des agents atmosphériques, des roches alumineuses naturelles et principalement les roches feldspathiques et des schistes argileux. Les *terres* et les *sables* résultent, le plus souvent, d'un mélange de matières siliceuses avec des quantités assez fortes d'argile pour les terres, tandis que pour les sables la proportion d'argile est, généralement, très faible, presque nulle. On

procède à l'analyse mécanique par lévigation, de façon à diviser la matière en 3 parties principales qui sont :

1° *Le gravier ou sable grossier* dont le grain présente un diamètre supérieur à $0^{\text{mm}},2$;

2° *Le sable fin ou poussière* dont le grain est supérieur à $0^{\text{mm}},04$ et inférieur à $0^{\text{mm}},2$ (enlevé par un faible courant d'eau sous une pression de 200 millimètres) ;

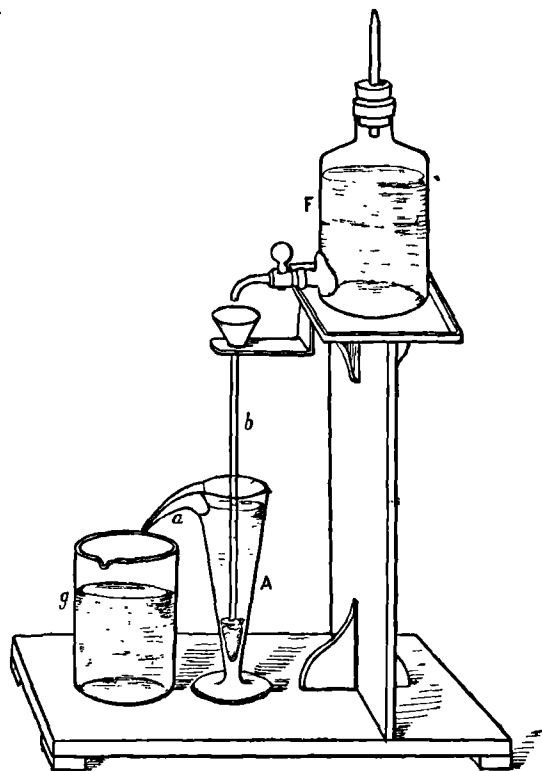


Fig. 129. — Appareil de Schulze modifié pour la lévigation des argiles, etc.
Environ $1/8$ grandeur.

3° *La matière argileuse ou limon* dont les grains sont inférieurs à $0^{\text{mm}},02$ (enlevée par un faible courant d'eau sous une pression de 30 millimètres).

L'analyse mécanique est basée sur ce principe que l'eau en mouvement sous une pression déterminée enlève les particules d'une certaine grosseur et laisse les autres immobiles.

Nous décrivons, d'après PaoST, l'appareil de SCHULZE qui permet de réaliser le classement ci-dessus¹.

590. Description de l'appareil de Schulze modifié. — Il comprend (fig. 129) un verre à champagne A de 7 centimètres d'ouverture et de 20 centimètres de hauteur environ muni d'un très long bec *a*.

Dans ce verre plonge un tube à entonnoir *b* dont la portion tubulaire a 40 centimètres de longueur et un diamètre de 7 millimètres. Le tube se termine par une pointe de 1^{mm},5 de diamètre et descend à quelques millimètres au-dessus du fond du verre A. Le tube à entonnoir est maintenu vertical par un moyen quelconque. Sur un support en bois est placé un flacon de verre à robinet de 2 litres de capacité F. Le gobelet de verre *g* est destiné à recevoir le liquide.

591. Mode opératoire. — On commence par dessécher la matière dans l'étuve à une température de 100 à 150° C. Puis, au moyen d'un tamis à larges mailles (n° 3 ou 4), on enlève les cailloux. La matière tamisée est bien mélangée et on en pèse 30 grammes que l'on fait bouillir dans une capsule de porcelaine avec 100 centimètres cubes d'eau. On agite constamment, et on maintient à l'ébullition pendant une heure environ de façon à diviser la matière aussi complètement que possible. Après refroidissement, on fait tomber le tout dans le verre A, on installe l'appareil et on fait couler de l'eau du flacon F de façon à maintenir le tube plein jusqu'à la naissance de l'entonnoir, ce qui correspond à une différence de niveau de 20 centimètres entre le liquide du tube et celui du verre. Le courant d'eau met l'argile en suspension et les parties les plus fines sont entraînées par le courant et tombent avec l'eau dans le gobelet *g*. Quand l'eau s'écoule claire, on arrête l'opération.

On fait tomber dans une capsule la matière grossière restée au fond du verre ; on dessèche, calcine et pèse pour obtenir la proportion de gravier ou sable grossier.

D'un autre côté on laisse déposer la matière passée dans le gobelet, puis on enlève l'eau par décantation et on fait tomber la boue dans le verre A et on recommence la lévigation avec un courant d'eau réglé de façon à obtenir 30 millimètres de différence de niveau. On maintient le courant d'eau jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule soit parfaitement

¹ L'appareil très perfectionné de Schoenz permet de réaliser un classement plus complet ; mais, pour les matériaux ordinaires, celui que nous décrivons est bien suffisant pour les besoins du chimiste métallurgiste.

clair, puis on recueille le résidu resté dans le verre à pied, on le sèche, on le calcine et on le pèse comme ci-dessus et on obtient de la sorte la proportion de sable fin ou poussière. La matière argileuse a été entraînée par le courant d'eau jusque dans le gobelet. On pourrait la laisser déposer et la recevoir sur un filtre, mais il est beaucoup plus facile d'opérer par différence. A cet effet on détermine dans un essai spécial la perte par calcination que donne la matière. On fait le total de :

- a. Gravier ;
- b. Sable fin ;
- c. Perte au feu.

Obtenus par essais directs, et on retranche de 100 ; la différence donne la proportion de matière argileuse. FRÉSERIUS cite l'exemple suivant relatif à l'analyse d'une argile de Hillscheid :

Gravier ou sable grossier.	24,68
Sable fin ou poussière	41,29
Matière argileuse (limon).	57,82
Eau combinée.	6,21
	100,00

Analyse chimique des matériaux réfractaires acides.

592. On pourra suivre la même marche pour l'analyse de tous les matériaux réfractaires de nature acide dans lesquels on dose habituellement : *humidité, eau combinée, silice, alumine, peroxyde de fer, chaux, magnésie, alcalis*¹ et parfois : *oxyde de manganèse, acide sulfurique, acide titanique, acide carbonique, silice combinée*, etc.

593. 1° *Humidité*. — On la détermine par dessiccation à l'étuve en chauffant vers 100-105° C. jusqu'à poids constant.

594. 2° *Perte par calcination, eau combinée*. — On chauffe 1 gramme de matière réfractaire au rouge vif pendant 10 à 15' dans un creuset de platine et on pèse. Pour plus de sécurité on peut chauffer de nouveau pendant quatre à cinq minutes et peser une seconde fois. Si les deux pesées concordent, on prend note de la perte de poids que l'on considère comme définitive.

595. *Remarques*. — I. Par la calcination les matières déjà cuites, telles que les briques, ne subissent généralement aucune perte sensible de poids. Il n'en

¹ Le plus souvent il suffit de la silice, de l'oxyde de fer, de l'alumine, de la chaux et de l'eau combinée pour obtenir des indications convenables sur la composition de la matière.

est pas de même des matériaux crus (argiles, terres et sables). En effet, par le chauffage ces matières perdent : 1° l'eau de combinaison ; 2° la matière organique. Mais, d'un autre côté, la pyrite et le silicate de protoxyde de fer qu'elles peuvent contenir sont décomposés avec production de sesquioxyde de fer, d'acide sulfureux qui se dégage et d'acide silicique. Le carbonate de chaux produit de la chaux libre. De telle sorte que la perte par calcination est le résultat de ces actions diverses.

On peut déterminer approximativement la teneur de matière organique de la façon suivante :

Dans un creuset de charbon de cornue renfermé dans un creuset de terre on chauffe pendant une heure au rouge vif 1 gramme de matière réfractaire. De cette manière on chasse l'eau combinée en carbonisant la matière organique, de telle sorte que, si de la perte au feu à l'air libre on retranche la perte au feu en vase clos, on obtient le poids de carbone correspondant à la matière organique.

596. II. Nous avons tenu à relater ces réactions secondaires pour mettre le chimiste en garde contre toute surprise de ce genre, mais le plus souvent la perte au feu représente d'une façon suffisamment exacte la teneur d'eau combinée à la matière argileuse.

597. 3° *Silice, alumine, oxyde de fer, chaux, magnésie.* — Opérer sur 1 gramme de matière que l'on fond dans un creuset de platine avec 6 grammes d'un mélange par parties égales de carbonate de soude et de carbonate de potasse. On maintient en fusion pendant dix à quinze minutes environ. Après refroidissement, on reprend par l'eau acidulée avec l'acide chlorhydrique, de façon à employer environ 30 ou 40 centimètres cubes d'acide¹ et on fait tomber le tout dans une capsule de porcelaine. On évapore à sec de manière à insolubiliser la silice, puis on reprend par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort, on étend avec un peu d'eau chaude et on filtre pour retenir la silice sur un filtre sans cendres. On recueille la liqueur et les eaux de lavage dans un ballon jaugé de 500 centimètres cubes.

La silice complètement lavée est desséchée, calcinée et pesée. (Si O₂.)

598. On parfait à 500 centimètres cubes, le volume de la liqueur filtrée.

1° On prend 250 centimètres cubes correspondant à 0^{sr},5 de matière

¹ La dissolution de la masse fondue est grandement facilitée par le tour de main suivant. Pendant que la matière est fondue, on y plonge un fil de platine roulé en spirale et on l'y maintient pendant la solidification ; puis on donne un petit coup de feu de manière à fondre le mélange de carbonate en contact avec le creuset. Par une traction très faible sur la partie droite du fil de platine on détache la galette de sels alcalins et on la met à dissoudre dans une capsule de porcelaine. La petite quantité de sels restée adhérente au creuset de platine est enlevée avec quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu.

pour doser le fer. A cet effet, on introduit la liqueur dans une grande capsule de porcelaine, on ajoute environ 5 grammes de chlorure d'ammonium (en vue de faciliter la dissolution des sels de magnésie) et on verse un excès d'ammoniaque. On porte à l'ébullition pendant quelques instants puis on filtre pour recueillir Al^2O^3 et Fe^2O^3 . -- Le précipité floconneux est lavé quelque peu, puis dissous sur le filtre dans l'acide chlorhydrique. On reçoit le perchlorure de fer et le chlorure d'aluminium dans un ballon de 1 litre et on dose le fer soit par le protochlorure d'étain, soit par le caméléon après réduction du perchlorure de fer à l'état de protochlorure. On trouvera sur ces modes de dosage des indications très détaillées à propos de la détermination du fer dans les minerais. Le fer est ramené par le calcul à l'état de Fe^2O^3 . $Fe \times 1,428 = Fe^2O^3$.

599. 2° On prend 250 centimètres cubes, correspondant à 0^{gr},5 de matière, pour doser Al^2O^3 , CaO et MgO . Dans ce but on précipite comme ci-dessus par l'ammoniaque, le précipité recueilli sur le filtre est lavé soigneusement ; on sépare ainsi Fe^2O^3 et Al^2O^3 qui sont séchés, calcinés et pesés. Comme dans l'opération précédente on a dosé Fe^2O^3 , il suffit d'en retrancher le poids de celui du précipité contenant $Al^2O^3 + Fe^2O^3$ pour avoir par différence Al^2O^3 ¹. Dans la liqueur filtrée, concentrée par chauffage de façon à obtenir environ 100 centimètres cubes on ajoute un léger excès de solution d'oxalate d'ammoniaque ; on porte à l'ébullition et on filtre l'oxalate de chaux qui est séché, calciné et pesé sous forme de chaux, ou bien, humecté avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique de façon à le transformer en *sulfate de chaux*. On ajoute quelques centimètres cubes d'alcool que l'on brûle, puis on calcine légèrement et on pèse :

$$Ca SO^4 \times 0,4117 = CaO.$$

La magnésie est restée dans la liqueur filtrée. Pour l'en séparer, il faut concentrer la liqueur jusqu'à 100 centimètres cubes environ ; puis on ajoute 30 centimètres cubes d'ammoniaque et 10 centimètres cubes de solution de phosphate d'ammoniaque. On agite, et on laisse déposer le phosphate ammoniaco-magnésien, que l'on recueille, filtre, lave à l'eau ammoniacale ; puis on le dessèche, calcine au rouge vif de façon à

¹ Les réactifs, employés pour la désagrégation, contiennent parfois de la silice et de l'alumine. Pour se mettre à l'abri de toute surprise, il sera bon de faire un essai à blanc et de tenir compte, s'il y a lieu, des teneurs de silice et d'alumine ainsi trouvées.

obtenir du pyrophosphate de magnésie dont le poids multiplié par 0,37 donne la *magnésie*.

600. *Alcalis.* — La méthode décrite par LAWRENCE SMITH, simplifiée, fournit assez facilement des résultats satisfaisants.

601. *Principe du procédé.* — Chauffer la matière réfractaire très finement pulvérisée avec une petite quantité de chlorure d'ammonium, un grand excès de carbonate de calcium précipité pur et une petite quantité de carbonate de baryte pur. Le chlorure de calcium et la chaux, qui prennent naissance, désagrègent les silicates alcalins en produisant des chlorures alcalins; il suffit ensuite d'isoler ces derniers.

602. *Mode opératoire.* — Prendre 1^{er},440 de matière en poudre très fine; peser d'autre part 1 gramme de chlorure d'ammonium, 8 grammes de carbonate de chaux précipité pur et 0,5^e2 de carbonate de baryte précipité pur. Mélanger le tout aussi intimement que possible dans un petit mortier de verre et introduire dans un creuset de platine.

Maintenir au rouge cerise pendant une heure, ce qui suffit pour opérer la désagrégation. Reprendre par l'eau bouillante et faire tomber le tout dans un ballon jaugé à 120 centimètres cubes; on porte au voisinage de l'ébullition, puis on fait refroidir et on parfait le volume à 120 centimètres cubes. On fait passer le liquide sur un filtre sec et on prélève 100 centimètres cubes correspondant à 1^{er},200¹ que l'on introduit dans une capsule de porcelaine.

La première filtration a pour objet de séparer le carbonate de chaux en excès, la silice et l'oxyde de fer, l'alumine et la magnésie. Dans la liqueur restent: la chaux libre dissoute plus ou moins mélangée de chlorure de calcium et les chlorures alcalins. L'acide sulfurique qui aurait pu exister, est resté dans le résidu sous forme de sulfate de baryum. La liqueur filtrée étant portée à l'ébullition on ajoute environ 2 grammes d'oxalate d'ammoniaque en cristaux et on fait bouillir pendant deux minutes de façon à précipiter et à rassembler l'oxalate de chaux. Puis

¹ En prenant 100 centimètres cubes de la liqueur, on prend en réalité plus de 1^{er},200. En effet, il y a dans le ballon 8^{er},2 Ca CO³ et Ba CO³, plus 1^{er},440 de matière insoluble. On peut compter 2,0 pour la densité moyenne de ces matières, de telle sorte qu'elles occupent un volume d'environ 6 centimètres cubes. Par conséquent, 114 centimètres cubes de la liqueur contiennent 1,440. Donc, pour avoir 1,200, il faut prendre 95 centimètres cubes de la liqueur filtrée. On peut prélever 100 centimètres cubes et en retirer ensuite 5 avec une pipette. On pourrait aussi peser 5 p. 100 de matière de plus, c'est-à-dire 1^{er},440 + 0,072 = 1^{er},512 et négliger le volume occupé par les corps solides; ou bien opérer sur 1^{er},440, comme il a été dit, et diminuer de 5 p. 100 la teneur des alcalis.

on verse dans un ballon de 120 centimètres cubes et on filtre à travers un papier sec. On prélève 100 centimètres cubes de la liqueur (correspondant à 1 gramme de matière) que l'on introduit dans une capsule de platine préalablement tarée. La liqueur filtrée renferme un excès d'oxalate d'ammoniaque et les chlorures alcalins. On acidifie légèrement avec l'acide chlorhydrique et on évapore à sec. On calcine au rouge sombre et on pèse la capsule contenant les chlorures alcalins ¹. On obtient ainsi et on note le poids des chlorures alcalins.

Puis on sépare le potassium du sodium. A cet effet, on reprend les chlorures alcalins par 1 ou 2 centimètres cubes d'eau, et on ajoute un léger excès de chlorure platinique à 10 p. 100, puis on évapore à sec au bain-marie. Il se forme du chloroplatinate de potassium. On reprend par quelques gouttes d'eau pour dissoudre la masse et on ajoute ensuite un excès d'un mélange éthéro-alcoolique (1 volume alcool, 1 volume éther), on filtre pour recueillir le chloroplatinate de potassium et on lave avec le mélange éthéro-alcoolique jusqu'à ce que la liqueur de lavage soit incolore. A ce moment, on dissout par l'eau bouillante le chloro-platinate resté sur le filtre et on reçoit la solution dans une capsule contenant 0^m,500 de formiate de soude dissous dans 10 centimètres cubes d'eau maintenue à l'ébullition. — Le platine est réduit et se sépare sous forme de poudre noire : on acidifie avec de l'acide chlorhydrique et on fait bouillir jusqu'à ce que le platine en poudre se sépare nettement. On filtre, lave, sèche, calcine et pèse le platine dont le poids fait connaître la teneur de potassium.

On possède ainsi tous les éléments du calcul.

En effet, on connaît le poids total des chlorures de potassium et de sodium.

La teneur de potassium permet de calculer celle du chlorure de potassium et on obtient le chlorure de sodium par différence.

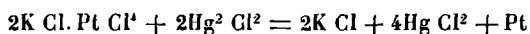
Nous n'insisterons pas sur le calcul élémentaire qui permet d'obtenir la proportion d'oxydes.

603. Remarques. — 1. Il importe de faire un essai à blanc des réactifs et de tenir compte, s'il y a lieu, de la petite quantité d'alcalis qu'ils peuvent contenir.

¹ Il est bon de s'assurer que les chlorures alcalins sont exempts de chlorure de calcium. Pour cela on reprend par un ou deux centimètres cubes d'eau ; puis, on ajoute quelques gouttes de solution saturée d'oxalate d'ammoniaque. S'il ne se forme pas de précipité, ce qui est de règle, on évapore à sec, on calcine et on pèse les chlorures alcalins. S'il se forme un précipité d'oxalate de chaux, on le sépare par filtration et on évapore la liqueur filtrée, etc.

604. — II. a. On peut également réduire le chloroplatinate par le magnésium métallique, au lieu du formiate alcalin ; on dissout avec l'acide chlorhydrique l'excès de magnésium, puis on filtre et lave le platine qui est pesé comme ci-dessus. On évite de la sorte l'emploi désagréable des formiates alcalins qui dégagent une odeur piquante d'acide formique.

605. — b. M. A. MÉRCIER a proposé (février 1897) de réduire le chloroplatinate par le calomel



Le platine obtenu est gris et dense et se laisse facilement filtrer. En outre la liqueur de précipitation ne contient que très peu de sels fixes, ce qui permet d'abréger le lavage du platine.

606. — III. Au lieu de calculer les teneurs d'oxydes de potassium et de sodium par les données que fournit le dosage du potassium, on peut aussi doser le chlore total et calculer les proportions respectives de KCl et NaCl, comme suit :

Soient x la quantité de chlorure de potassium
 y — — — — — de sodium
 P le poids trouvé des deux chlorures, on a $x + y = P$. (1)

D'autre part, dans KCl = 74,6 il y a 35,46 de Cl. Dans x il y aura $\frac{35,46}{74,6} x$
 — NaCl 58,5 35,46 y $\frac{35,46}{58,5} y$

et si p représente le poids total du chlore trouvé, on aura la seconde équation :

$$\frac{35,46}{74,6} x + \frac{35,46}{58,5} y = p \text{ ou } 0,475 x + 0,606 y = p. \quad (2)$$

En résolvant les équations (1) et (2) il vient :

$$\begin{aligned} \text{KCl ou } x &= 4,6349 p - 7,647 P ; \\ \text{NaCl ou } y &= 7,647 p - 3,6349 P \text{ (d'après FRESSENIUS).} \end{aligned}$$

607. — IV. Dans le mélange de chlorures alcalins on pourra doser le potassium en le séparant sous forme d'hyposulfite de bismuth et de potassium, jaune cristallin, insoluble dans l'alcool, suivant la méthode imaginée par M. CARNOT (Voir *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, juillet et août 1876).

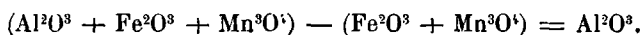
L'hyposulfite double est recueilli sur un filtre, lavé à l'alcool et redissous dans l'eau froide ; on précipite le bismuth par le sulfure d'ammonium et on pèse le sulfure dont le poids permet de calculer celui du potassium.

Le procédé peut être rendu volumétrique. Il suffit pour cela d'évaluer l'acide hyposulfureux au moyen d'une liqueur titrée d'iode. Le terme de la réaction est marqué par la coloration bleue que prend la liqueur en présence de l'empois d'amidon ajouté comme indicateur.

Éléments exceptionnels. — Sous cette dénomination, nous désignerons :

608. A. Le manganèse dont on reconnaît la présence à la couleur verte que prend la matière fondue avec le mélange des carbonates alcalins. S'il existe en quantité appréciable, on le dose comme suit : la liqueur qui doit servir à doser l'alumine, la chaux, la magnésie est additionnée préalablement de quelques centimètres cubes d'eau de brome, puis on ajoute le chlorure d'ammonium et l'ammoniaque comme ci-dessus. Dans ces conditions le manganèse est précipité en même temps que l'oxyde de fer et l'alumine. On pèse les oxydes et on les traite au creuset de platine par une pincée de carbonates alcalins, on reprend par l'eau acidulée avec l'acide chlorhydrique et dans la liqueur on dose le manganèse par le permanganate après neutralisation par l'oxyde de zinc, comme il sera dit avec tous les détails nécessaires à propos du dosage du manganèse dans les minerais de fer.

Nota. — Il faut tenir compte, bien entendu, de la teneur d'oxyde salin de manganèse pour le calcul de l'alumine ; on a donc :



609. B. Le soufre et l'acide sulfurique, existant sous forme de sulfure de fer, de sulfate de fer, de sulfate de calcium ou de sulfate de baryum⁴. On dose le soufre en mélangeant 5 grammes de matière avec 2 grammes de chlorate de potasse. On ajoute un léger excès d'acide chlorhydrique, on chauffe pendant quelque temps, puis on évapore à sec ; on reprend par quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique et de l'eau chaude ; on filtre pour séparer la masse insoluble et dans la liqueur claire on ajoute du chlorure de baryum pour précipiter l'acide sulfurique, etc.

610. C. L'acide titanique. — L'acide titanique existe dans presque toutes les argiles servant à la fabrication des produits réfractaires. Aucun caractère particulier n'indique sa présence au cours de l'analyse. On le trouve en partie avec la silice et en partie avec le précipité d'oxyde de fer et d'alumine. Pour le séparer de la silice, on volatilise cette dernière en la chauffant avec de l'acide fluorhydrique et de l'acide sulfurique dans une capsule de platine. S'il ne reste pas de résidu fixe, cela prouve que la silice n'a pas retenu d'acide titanique. S'il reste un résidu fixe, on le joint au précipité d'oxyde de fer et d'alumine et on fond le

⁴ Pour le dosage de ce dernier corps, voir plus loin *Analyse des matériaux basiques* (Voir § 630).

tout avec une petite quantité de carbonate de soude ; en reprenant par l'eau, on élimine l'alumine sous forme d'aluminate alcalin tandis que l'acide titanique reste sous forme de titanate de sodium insoluble ; le résidu de titanate et d'oxyde de fer est calciné et traité par le sulfate acide de potasse ; on reprend par l'eau et l'acide sulfurique. Dans la liqueur, on ajoute 1 à 2 centimètres cubes d'eau oxygénée ou, ce qui revient au même, une pincée de peroxyde de sodium. En présence d'acide titanique il se développe une coloration orangée que l'on compare à des liqueurs types préparées avec des quantités connues d'acide titanique pur.

611. D. *L'acide phosphorique*. — On le dosera comme il a été dit pour les cendres de houille, c'est-à-dire par fusion avec les carbonates alcalins, etc.

612. E. *Acide carbonique*. — En proportion générale très faible ; on le dose comme il est dit pour les matériaux basiques.

613. Remarques. — I. DÉTERMINATION DES TENEURS RESPECTIVES DE SILICE COMBINÉE ET DE SABLE.

Principe. — Désagréger la matière par chauffage avec l'acide sulfurique et dissoudre dans les carbonates alcalins (qui ne dissolvent pas le quartz), la silice provenant de la décomposition des silicates.

Mode opératoire. — (D'après MM. PROST et HASSREIDTER). On chauffe pendant plusieurs heures dans une capsule de platine couverte environ 2 grammes de matière porphyrisée avec 10 à 15 centimètres cubes d'acide sulfurique fort sans évaporer tout à fait à sec. L'argile est désagrégée ; après refroidissement on étend d'eau et on lave le résidu qui est soumis de nouveau à l'action de l'acide sulfurique. On reprend comme ci-dessus, on reçoit le résidu sur un filtre taré et on dessèche à 100°C. On pèse pour obtenir le poids total de silice amorphe provenant de la décomposition des silicates et de quartz ou sable.

Le précipité est alors détaché aussi parfaitement que possible du filtre et traité dans une capsule de platine par une solution bouillante de carbonate sodique à 20 p. 100, additionnée de quelques gouttes d'hydrate sodique qui dissout la silice amorphe. On décante et on renouvelle le traitement par le carbonate alcalin. Finalement on filtre, on lave à l'eau bouillante, on dessèche, calcine et pèse le résidu qui représente la silice libre existant sous forme de quartz dans l'argile examinée.

614. II. ESSAIS PYROMÉTRIQUES DES ARGILES. — La détermination des qualités réfractaires des argiles est très importante ; c'est le complément indispensable de l'analyse mécanique et de l'analyse chimique de ces produits. D'ailleurs, l'analyse chimique permet déjà de se faire une idée de la valeur réfractaire des argiles. En effet, les recherches de BISCHOF et de RICHTERS montrent d'une manière évidente que la façon dont une argile se comporte au feu dépend de sa teneur en alumine, en silice et en flux (autres bases) et que : de deux argiles,

la plus difficilement fusible est celle qui contient le plus d'alumine par rapport à la quantité de silice et de flux confondus.

Si dans deux argiles la proportion d'alumine et de flux est la même, la plus difficilement fusible est celle qui renferme le moins de silice et inversement. Si, de plus, la silice est la même, la résistance au feu est aussi la même. Nous décrirons succinctement ci-dessous la méthode de SÈGER¹ pour l'essai pyrométrique des argiles.

Principe. — Déterminer expérimentalement le degré de résistance au feu d'une argile par comparaison avec une série de silicates à points de fusion connus. Pour les produits argileux il suffit de dix types établis par SÈGER et dont nous donnons ci-dessous la composition moléculaire et les points de fusion. A l'exception des deux premiers, ce sont des silicates d'alumine plus ou moins siliceux, la résistance au feu augmente avec la proportion d'alumine.

Composition moléculaire.	Points de fusion.	Numéro des montres.
0,3 K ² O) 0,7 CaO)	7,2 Al ² O ³ — 72 SiO ² environ.	1650° 26
0,3 K ² O) 0,2 CaO)	20 Al ² O ³ — 200 SiO ² —	1670° 27
Al ² O ³ — 10 SiO ² —	1690°	28
Al ² O ³ — 8 SiO ² —	1710°	29
Al ² O ³ — 6 SiO ² —	1730°	30
Al ² O ³ — 5 SiO ² —	1750°	31
Al ² O ³ — 4 SiO ² —	1770°	32
Al ² O ³ — 3 SiO ² —	1790°	33
Al ² O ³ — 2,5 SiO ² —	1810°	34
Al ² O ³ — 2 SiO ² (kaolin) —	1830°	35
Al ² O ³ — 2 SiO ² (schiste argileux) —	1850°	36

D'après SÈGER le premier type représente le degré de fusibilité des argiles les plus fusibles qu'on emploie dans l'industrie des produits réfractaires.

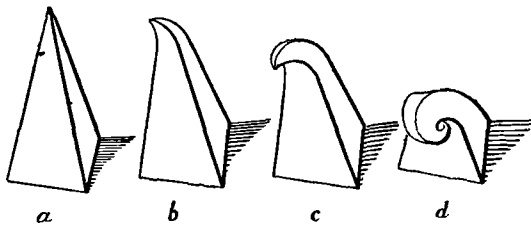


Fig 130. — Essai pyrométrique des argiles.
Environ 1/2 grandeur.

On trouve, dans le commerce, les types ci-dessus vendus sous forme de

¹ Voir *Thonindustrie Zeitung*, 1886, p. 153, et *Traité de chimie analytique appliquée à l'industrie du zinc et de l'acide sulfurique*, par MM. PROST et HASSREIOTER, p. 81-84.

² La nature des cônes de SÈGER et leur destination indiquent qu'il n'est pas pos-

petites pyramides triangulaires ayant 15 millimètres environ de côté à la base et de 50 millimètres de hauteur. Sous l'action de la chaleur la masse se rétracte d'abord sans que les arêtes se déforment (pyramide *a*, fig. 130) ; puis la température croissant, la déformation se produit et la masse s'affaisse de plus en plus sur elle-même, ainsi que le montrent les trois pyramides *b*, *c*, *d* de la figure.

615. Mode opératoire. — On façonne avec l'argile à essayer une petite pyramide analogue à celle des types de SEGER. Si la matière contient des matières organiques, on la chauffe pendant un certain temps au rouge faible pour brûler le carbone.

La pyramide à étudier est placée avec une série de types dans un creuset en terre aussi réfractaire que possible, et le creuset est chauffé dans un fourneau de DEVILLE dans des conditions bien déterminées et avec une quantité connue de charbon de cornue.

L'opération terminée, on intercale l'argile entre les types dont elle se rapproche le plus.

MATÉRIAUX BASIQUES

616. On peut les diviser en plusieurs catégories :

1° *Produits calcaires.* — Castine et chaux.

2° *Produits magnésiens.* — Dolomie, carbonate de magnésie et magnésie grillée.

3° *Produits alumineux.* — Bauxite.

Ces matériaux peuvent être crus, grillés ou façonnés sous forme de briques. Le mode opératoire reste le même, quel que soit l'état sous lequel ils se présentent.

Dans ces matériaux, on dose habituellement :

*L'humidité, l'eau combinée, l'acide carbonique, la silice, l'alumine, l'oxyde de fer, l'oxyde de manganèse, la chaux, la magnésie*¹.

On recherche parfois aussi :

Le soufre, le phosphore, l'acide titanique, les alcalis, le sulfate de baryte, etc.

1° **PRODUITS CALCAIRES.**

2° **PRODUITS MAGNÉSIENS.**

On conduit l'analyse de la même façon pour tous ces produits.

617. a. Humidité. — Comme pour l'argile, dessécher à 100-105° C jusqu'à poids constant.

sible de leur assigner un point de fusion déterminé en degrés centigrades. La température à laquelle a lieu la fusion varie avec les conditions du chauffage et surtout avec la rapidité de ce dernier.

¹ Le plus souvent le dosage du résidu siliceux, de la silice, de l'alumine, de l'oxyde de fer, de la chaux et de la magnésie suffisent pour renseigner le métallurgiste.

618. b. Perte au feu représentant l'eau combinée et l'acide carbonique. On obtient le total de ces deux éléments par calcination de la matière au rouge vif jusqu'à ce que deux pesées consécutives donnent le même poids. D'un autre côté on dose l'acide carbonique au moyen du flacon de MORIDE et BOBIERRE (fig. 131), ou par tout autre appareil du même système¹. La manœuvre du flacon de MORIDE et BOBIERRE

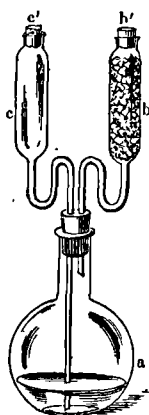


Fig. 131. — Flacon de Moride et Bobierre pour le dosage de l'acide carbonique. Environ 1/2 grandeur

est des plus simples. Dans le ballon *a* on introduit 1 gramme de matière que l'on délaye dans quelques centimètres cubes d'eau. En même temps, on remplit avec de la ponce imbibée d'acide sulfurique la branche *b*, et avec de l'acide chlorhydrique la branche *c*. On remet les petits bouchons en place, et on pèse le tout très exactement. Cela fait, on soulève le petit bouchon de la branche *c*; une petite quantité d'acide s'écoule et agit sur le carbonate en dégageant de l'acide carbonique qui s'échappe par la branche *b* où il abandonne l'humidité entraînée. On fait tomber peu à peu tout l'acide dans le ballon et on élève un peu la température (jusque vers 40 à 50° C) pour chasser par dilatation l'acide carbonique resté dans l'appareil; ou bien, on dirige dans la branche *c* un faible courant d'air sec pour balayer l'acide carbonique. On remet les bouchons *c'* *b'*. Lorsque le

petit ballon *a* repris la température ambiante, on le porte sur la balance. La différence de poids entre la première et la seconde pesée correspond à l'acide carbonique dont la teneur permet de calculer celle de l'eau combinée. Si de la perte au feu on retranche l'acide carbonique, on obtient l'eau combinée.

619. Remarques. — I. Il est bon de faire l'opération en double et de prendre la moyenne des résultats qui ne doivent pas différer sensiblement.

620. II. Il est certain que si l'on dispose d'un appareil monté pour l'analyse organique, on pourra doser simultanément l'eau combinée et l'acide carbonique. A cet effet on place 1 gramme de matière dans une nacelle et on chauffe au rouge dans un courant d'air ou d'oxygène sec. On retient la vapeur d'eau dans un tube à ponce sulfurique et l'acide carbonique dans le tube SCHLÖESING-MAHLER à solution potassique.

¹ On peut aussi mesurer le volume d'acide carbonique dégagé par l'action des acides. On opère sur 0^{sr},20 à 0^{sr},40 de calcaire que l'on dissout dans l'acide chlorhydrique étendu; l'acide carbonique produit est dosé gazométriquement dans des mesureurs spéciaux tels que le volumètre de LUNGE.

621. III. Généralement dans les matériaux basiques, calcaires et magnésiens la proportion d'eau combinée est très faible.

622. *Silice, alumine, peroxyde de fer, chaux, magnésie.* — On prend 2^{gr},500 de matière que l'on attaque par 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu au demi. On évapore à sec et on reprend par quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort et un peu d'eau. On filtre en recevant la liqueur filtrée et les eaux de lavage dans un ballon jaugeé à 250 centimètres cubes et on recueille sur le filtre la silice, ou plus exactement le *résidu siliceux insoluble* dans l'acide chlorhydrique. Dans la plupart des cas on peut compter ce résidu comme silice. Quand il est nécessaire de déterminer très exactement la teneur de silice pure, on fond le résidu siliceux avec les carbonates alcalins et on le traite exactement à la manière des matériaux réfractaires acides¹.

Si les matières renferment une proportion notable de manganèse, ce que l'on reconnaît par un essai qualitatif préalable (coloration verte produite par la fusion avec une pincée de carbonates), on suit la marche indiquée paragraphe 608. Dans le cas contraire, on évite l'emploi de l'eau de brome. Dans un cas comme dans l'autre on prend 100 centimètres cubes de liqueur = 1 gramme de matière pour doser le peroxyde de fer que l'on précipite par l'ammoniaque, etc.

On prend ensuite 50 centimètres cubes de la même liqueur = 0^{gr},500 de matière sur lesquels on dose peroxyde de fer + alumine + chaux + magnésie. On fait deux ou trois précipitations successives par l'ammoniaque, puis on continue comme dans le cas des matériaux acides.

Pendant, en raison des fortes teneurs de chaux dans les castines et la chaux, et de chaux et de magnésie ou de magnésie seule dans les dolomies et les magnésies crues ou calcinées, il n'est pas toujours nécessaire de concentrer préalablement les liqueurs.

623. *Précautions à observer.* — a. Quand on précipite la chaux par l'oxalate en liqueur ammoniacale et en présence d'une très forte proportion de magnésie, une partie de cette dernière est précipitée aussi. Pour éviter cet inconvénient il faut avoir soin de faire la précipitation par l'oxalate dans une liqueur légèrement acidifiée par l'acide acétique. Exemple : dans une magnésie grillée, on a dosé la chaux :

1° En liqueur ammoniacale, obtenu 6 p. 100;

¹ On pourrait joindre la liqueur de reprise de la désagrégation du résidu insoluble à la liqueur principale et continuer l'analyse, mais on introduirait ainsi dans cette liqueur une quantité importante de sels alcalins qui seraient une gêne dans la suite des opérations. Il vaut donc mieux faire une analyse distincte sur le résidu insoluble.

2° En liqueur acétique, obtenu 0,60 p. 100.

Il est évident que l'on pourrait faire une double précipitation de l'oxalate de chaux, mais il nous paraît bien plus simple d'opérer en liqueur acétique.

b. Le précipité d'oxalate de chaux sera calciné et pesé comme chaux caustique. A titre de vérification, il sera bon de transformer la chaux en sulfate et de peser le sulfate de chaux.

c. La calcination des précipités un peu volumineux de phosphate ammoniaco-magnésien est difficile. Pour obtenir du phosphate de magnésie bien blanc il faut avoir soin de calciner séparément le précipité et le filtre qui le contient. S'il reste des points noirs, on humecte le précipité avec quelques gouttes d'acide azotique fort et on calcine de nouveau avec précautions.

624. Éléments exceptionnels. — La détermination des substances ci-dessus suffit généralement pour les besoins de la métallurgie. Cependant, on peut avoir à doser le soufre et le phosphore dans les castines employées comme fondants au haut fourneau. Dans ce but on attaque 10 grammes de matière par 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, au demi, additionné de 5 centimètres cubes d'acide azotique et on évapore à sec. On filtre en recueillant la liqueur dans un ballon de un litre que l'on met de côté; et on fond le résidu siliceux avec quatre ou cinq fois son poids du mélange de carbonates alcalins. On reprend, on rend la silice insoluble par évaporation à sec, puis on filtre dans le ballon de 1 litre contenant la première liqueur.

625. Phosphore. — On a ainsi 10 grammes de minerai en solution dans un litre de liquide. On en prend 500 centimètres cubes correspondant à 5 grammes, on ajoute quelques centimètres cubes de perchlorure de fer exempt de phosphore et on verse dans la liqueur un excès notable d'ammoniaque. On fait bouillir pour rassembler le précipité qui retient en même temps que l'oxyde de fer et l'alumine tout le phosphore existant dans la solution. Le précipité est filtré, lavé et dissous dans quelques centimètres cubes d'acide azotique, au demi, bouillant. Finalement, on précipite le phosphore au moyen de la liqueur molybdique, ainsi qu'on l'a déjà dit à propos des cendres de houille par exemple.

626. Soufre. — On porte à l'ébullition les 500 centimètres cubes de la liqueur qui restent (et qui correspondent à 5 grammes de matière), on y verse 10 centimètres cubes de solution de chlorure de baryum qui

précipite l'acide sulfurique sous forme de sulfate de baryum que l'on recueille sur un filtre, etc.

627. Manganèse. — Dans les matières aisément attaquables par les acides on peut doser le manganèse directement en dissolvant 1 gramme de matière dans 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, au demi, auxquels on ajoute 5 centimètres cubes d'acide azotique fort. On évapore à sec, on reprend par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort et on titre le manganèse au moyen du permanganate de potasse après neutralisation par l'oxyde de zinc.

628. Acide titanique. — Il reste dans le résidu siliceux où on peut le doser comme on l'a vu pour les matériaux réfractaires acides.

629. Alcalis. — On appliquera la méthode LAWRENCE SMITH modifiée, décrite en détail ci-dessus avec cette seule différence que pour la castine et la chaux il sera inutile d'ajouter du carbonate de chaux précipité puisque ces matières contiennent ou produisent par chauffage la chaux nécessaire à la désagrégation. Il suffit d'ajouter 0^{sr},2 de carbonate de baryte.

Pour les matériaux magnésiens, on emploie le mélange habituel, carbonate de chaux et de baryte, pour retenir dans le résidu la magnésie et l'acide sulfurique qui pourraient exister.

630. Sulfate de baryte. — Quand on soumet à l'analyse par les méthodes ordinaires décrites jusqu'à présent les matériaux réfractaires acides ou basiques qui renferment du sulfate de baryte, celui-ci reste avec la silice et est compté comme tel. En sorte que le soufre et la baryte passent inaperçus dans l'analyse. Pour les doser, on suivra la marche suivante : la silice ou le résidu siliceux sont fondus avec quatre ou cinq fois leur poids de carbonates alcalins. On reprend par l'eau et on filtre :

L'acide sulfurique se retrouvera dans la liqueur sous forme de sulfate alcalin tandis que la baryte restera sur le filtre à l'état de carbonate de baryte. Pour doser l'acide sulfurique, on acidifie la liqueur alcaline par un léger excès d'acide chlorhydrique et l'on évapore à sec pour insolubiliser la silice que l'on filtre; dans la liqueur bouillante on ajoute un faible excès de chlorure de baryum et on recueille le sulfate de baryte, etc. Pour doser la baryte on dissout avec un peu d'acide chlorhydrique le précipité de carbonates alcalino-terreux resté sur le filtre, on ajoute à la liqueur bouillante quelques gouttes d'acide sulfurique et on recueille le précipité de sulfate de baryte, etc.

Produits alumineux.

631. Bauxite. — La bauxite que l'on emploie dans l'industrie des produits réfractaires est un hydrate double d'alumine et d'oxyde de fer contenant environ :

Silice	15 p. 100
Alumine	65 —
Oxyde de fer	2 —
Eau	15 —
Acide titanique.	3 —

M. ARNOLD propose la méthode suivante pour l'analyse de cette matière basique.

L'humidité et l'eau combinée sont déterminées par les procédés ordinaires déjà plusieurs fois indiqués.

Pour doser la silice, l'alumine, l'oxyde de fer, etc., on fond 1 gramme de bauxite avec un mélange de 6 grammes de carbonates alcalins et l'on continue l'analyse comme s'il s'agissait d'une matière silico-alumineuse.

Nous décrivons également la méthode originale et très simple employée au laboratoire de la *Pittsburgh Reduction Company* pour l'analyse de la bauxite de Géorgie.

Méthode suivie au laboratoire de la Pittsburgh Réduction Company.

632. Eau combinée. — Déterminée par calcination au rouge jusqu'à constance de poids.

633. Silice. — Mélanger et fondre 0^{gr},500 de bauxite en poudre très fine avec 8 grammes de bisulfate de potasse dans un grand creuset de platine et chauffer progressivement en agitant de temps à autre la masse fondue; il faut prolonger le chauffage assez longtemps pour chasser une partie seulement de l'acide sulfurique libre.

On verse le liquide en fusion dans une capsule de platine chauffée et sèche. La galette refroidie n'adhère pas à la capsule; d'autre part, on dissout avec de l'acide faible le sulfate resté attaché au creuset et à son couvercle.

On filtre de façon à recueillir le résidu qui est séché, calciné et pesé comme silice dont on essaye la pureté au moyen de l'acide fluorhydrique.

S'il reste un petit résidu, on le traite par un peu de bisulfate. On dis-

sout dans l'eau et on verse le tout dans la solution principale qui contient l'acide titanique, l'oxyde de fer et l'alumine.

634. Acide titanique. — La solution acide de sulfate potassique est additionnée d'ammoniaque jusqu'à la formation d'un léger précipité résistant à l'action de l'agitation et que l'on dissout dans quelques gouttes d'acide sulfurique fort; on étend à 250 centimètres cubes environ, puis on ajoute un excès de solution d'acide sulfureux et on chauffe à une douce ébullition pendant trois quarts d'heure. On ajoute encore une petite quantité d'acide sulfureux pour maintenir le fer en solution à l'état de sulfate ferreux. L'acide titanique se sépare, on le recueille sur un filtre, on le lave avec de l'eau chaude, puis il est calciné et pesé comme TiO_2 .

635. Peroxyde de fer et alumine. — Le filtrat est porté à l'ébullition pour chasser tout l'acide sulfureux, puis on ajoute 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 2 centimètres cubes d'acide azotique fort, et on fait bouillir pendant 15 minutes pour peroxyder complètement le fer. On étend à 250 centimètres cubes avec de l'eau chaude et on verse dans la liqueur un léger excès d'ammoniaque; on fait bouillir pendant 5 minutes; avec une ébullition plus prolongée le précipité retient des sels alcalins. On filtre et on lave le précipité avec de l'eau; on redissout dans l'acide chlorhydrique et reprécipite par l'ammoniaque comme ci-dessus. Finalement on sèche, calcine et pèse les oxydes dont le poids représente peroxyde de fer + alumine. On fond avec le carbonate de soude, on reprend par l'eau et on filtre le résidu qui est dissous sur le filtre par l'acide chlorhydrique et on titre le fer dans la dissolution au moyen du protochlorure d'étain. Ce qui permet de calculer le peroxyde de fer et d'obtenir l'alumine par différence.

636. Exemples de résultats obtenus par le laboratoire de la *Pittsburgh Reduction Company* sur des bauxites de Géorgie :

	1°	2°	3°
Eau combinée	33,43	32,00	18,66
Silice	0,80	2,66	26,50
Peroxyde de fer	0,47	0,47	0,25
Acide titanique.	4,20	4,06	3,11
Alumine.	61,10	60,81	51,64
Total	100,00	100,00	100,16

Analyse chimique des matériaux neutres.

637. Minerai de chrome. — L'emploi du minerai de chrome, dit aussi chromite ou fer chromé, comme sole et revêtement des fours MARTIN a été proposé par MM. VALTON et RÉMAURY.

Il suffit, pour déterminer la valeur de cette substance comme matière réfractaire, de doser l'oxyde de chrome qu'elle contient¹, et qui varie de 35 à 50 p. 100.

FRÉSÉNIUS cite un grand nombre de procédés employés pour la désagrégation du fer chromé et le dosage du chrome. Toutes ces méthodes sont complètement abandonnées depuis que M. SANITER a préconisé l'attaque du minerai de chrome par le peroxyde de sodium².

638. Principe de la méthode. — Attaquer le minerai par le peroxyde de sodium de façon à obtenir du chromate de soude que l'on titre au moyen de la liqueur de MOHR et du permanganate.

1° Porphyrisation du minerai. — Le minerai doit être en poudre très fine, l'attaque en est beaucoup facilitée.

(On opère sur 0^{gr},500 de minerai.)

2° Attaque. — Au moyen de 3 grammes de peroxyde de sodium pur : le réactif et le minerai sont bien mélangés avec une spatule dans un creuset de nickel. On chauffe à la lampe à alcool à double courant ou au brûleur BUNSEN pendant 8 ou 10 minutes au rouge naissant, en agitant bien par des mouvements rapides et saccadés. Laisser refroidir, rajouter 1 gramme de peroxyde et maintenir en fusion pendant 5 minutes de plus.

3° Reprise. — Après refroidissement, reprendre par l'eau froide, ajouter ensuite de l'eau bouillante qui désagrège parfaitement la masse, en donnant une liqueur jaune de bichromate de soude et un précipité d'oxydes de fer, de manganèse, etc. Étendre à 150 ou 200 centimètres cubes et faire bouillir pendant 10 minutes pour décomposer l'excès de peroxyde de sodium. En effet, si on laissait subsister une partie du réactif, au moment de l'acidification il dégagerait de l'eau oxygénée qui agirait sur le bichromate et le réduirait à l'état de sel chromique, de

¹ Nous décrirons plus loin, à propos des minerais de chrome, l'analyse complète du fer chromé que l'on passe au cubilot ou au four électrique pour la fabrication du ferrochrome.

² Meeting d'automne 1895 de l'*Iron and steel Institute*.

telle sorte qu'on trouverait des résultats trop faibles par titrage de l'acide chromique¹.

On ajoute ensuite doucement 50 centimètres cubes $\frac{\text{SO}^3\text{H}^2}{2}$ qui dissout les oxydes et laisse une liqueur parfaitement limpide. *On n'aperçoit aucun résidu.* Si l'attaque avait été mal faite et qu'il existât un résidu, on le séparerait par filtration et on le fondrait avec une petite quantité de peroxyde, etc., en joignant la liqueur de chromate à la première.

4° Titrage. — La liqueur sulfurique de bichromate sodique est additionnée, après refroidissement, d'un excès de liqueur de MOHR qui ramène l'acide chromique à l'état de sel de chrome, tandis qu'une quantité équivalente de fer est peroxydée. On détermine par le permanganate de potasse la quantité de fer qui n'a pas été peroxydée, ce qui permet de calculer la teneur de chrome.

Composition de la liqueur de MOHR :

Sulfate double de fer et d'ammoniaque cristallisé pur.	70 grammes
SO ³ H ²	100 centimètres cubes.
Eau distillée, quantité suffisante pour faire	1 litre.

639. Mode opératoire. — La liqueur chromique froide, occupant environ 600 centimètres cubes dans un ballon à fond plat de un litre, est additionnée de 50 centimètres cubes $\frac{\text{SO}^3\text{H}^2}{5}$ + 1 gramme de bicarbonate de soude pour créer dans le ballon une atmosphère d'acide carbonique.

On ajoute une quantité connue et plus que suffisante V de liqueur de MOHR pour réduire CrO³ à l'état de Cr²O³.

336 de fer réduisent 104 de chrome.

Dans la liqueur devenue verte par suite de la formation de sulfate de chrome on ajoute du caméléon titré jusqu'à l'apparition de la teinte gris rose. On possède tous les éléments du calcul, soit :

K, le nombre de divisions de caméléon nécessaires pour peroxyder le volume V de liqueur de MOHR;

K', le nombre de divisions de caméléon qu'il a fallu pour oxyder le fer non peroxydé;

T, le titre, pour fer, de la liqueur de caméléon.

¹ La liqueur alcaline peut contenir du ferrate de sodium et du permanganate de sodium. On détruit ces corps en ajoutant environ 1 gramme de peroxyde de sodium avant de faire bouillir; l'ébullition détruit le peroxyde préexistant et l'excès de celui que l'on a ajouté.

On aura :

$$x = \text{Cr} = \frac{104 (K - K') T}{336}$$

640. *Exemple.* — Minerai de chrome de l'Asie Mineure. On a opéré sur 0^{gr},500, ajouté 60 centimètres cubes liqueur de Mohr oxydés par 33,7 caméléon. D'où $K = 33,7$. Après réduction de CrO^3 , il a fallu 9^{cc},3 caméléon d'où $K' = 9,3$.

Titre du caméléon pour fer : 1 c.c. = 0,0168 Fe,
d'où :

$$x = \text{Cr} = \frac{104 \times 0,0168 (33,7 - 9,3)}{336} = \frac{104 \times 0,0168 \times 24,4}{336}$$

Or, on a opéré sur un demi-gramme, on a donc :

$$\text{Cr p. 100} = \frac{104 \times 0,0168 \times 24,4 \times 200}{336}$$

$\text{Cr} \times 1,46 = \text{Cr}^2\text{O}^3$ d'où :

$$\text{pour 100 Cr}^2\text{O}^3 = \frac{104 \times 0,0168 \times 24,4 \times 200}{336} \times 1,46$$

641. *Remarques.* — I. On peut simplifier beaucoup les calculs en effectuant les opérations ci-dessus. Il en résulte que le titre du permanganate, *pour fer*, multiplié par 0,31 donne le litre du permanganate, *pour chrome*. Il suffit donc de multiplier l'expression $(K - K')$ par 0,31 T pour obtenir la proportion de chrome dans la prise soumise à l'essai.

De plus $\text{Cr} \times 1,46 = \text{Cr}^2\text{O}^3$. D'où $(K - K') 0,4544 T = \text{Cr}^2\text{O}^3$.

642. — II. Méthode rapide et très exacte. Les attaques de minerais se font très bien en une seule fois.

643. *Exemples d'analyses de matériaux réfractaires.*

1° MATÉRIAUX ACIDES

	ARGILE par Arnold.	TERRE DE L'ISÈRE par L. Campredon.	SABLE DE MOULAGE (Loire-Inférieure) par L. Campredon.	BRIQUES DE SILICE (Deepear) par Arnold.
Eau combinée.	10,63	5,00	1,47	»
Silice.	50,93	78,08	94,00	96,20
Alumine	32,72	10,30	1,62	1,17
Peroxyde de fer	2,06	3,80	1,38	1,06
Chaux	Traces.	2,00	Traces.	0,98
Magnésie	0,97	Non dosée.	Non dosée.	Traces.
Alcalis	1,72	0,30	1,57	Non dosés.
Total	99,03	99,48	100,04	99,41

644.

2° MATÉRIAUX BASIQUES

	BRIQUE DE DOLOMIE (Arnold).	MAGNÉSIE GRILLÉE DE STYRIE (L. Campredon).	BAUXITE DE WOCHÉIN (L. Schneider).
Silice	1,86	0,40	9,75
Alumine	0,84	0,10	82,48
Peroxyde de fer	1,30	12,20	5,60
Oxyde rouge de manganèse	»	0,72	»
Chaux	58,65	2,50	1,10
Magnésie	36,70	83,88	0,21
Acide sulfurique	»	»	0,56
Acide phosphorique	»	»	0,575
Perte au feu	»	0,20	»
Total	99,35	100,00	100,275

ANNEXES

645. I. — *Graphite de Styrie employé pour la confection des creusets.*

Carbone	77,95
Silice	13,04
Alumine	6,12
Peroxyde de fer	0,44
Potasse	0,43
Eau combinée	1,95
	<u>99,93</u>

II. — *Analyse industrielle du carborundum.*

Le carborundum est assez souvent employé dans l'industrie des produits réfractaires, comme il peut se trouver mélangé avec des silicates assez fusibles il est bon d'avoir un moyen de reconnaître sa pureté. M. G. CHESNEAU a indiqué le procédé suivant :

Pulvériser la matière, au mortier de porcelaine, puis au mortier d'agate, de façon à obtenir une poudre passant au tamis 60 ; griller au moufle, pendant deux heures, au rouge vif, 1 gramme de cette poudre en capsule de platine, afin de brûler le charbon libre ; attaquer ensuite la poudre dans la même capsule par 20 centimètres cubes d'acide fluorhydrique concentré (s'évaporant sans résidu), additionné de 1 centimètre cube de SO^3H^2 pur ; évaporer progressivement à siccité au bain de sable ; reprendre par HCl concentré ; faire bouillir pendant quelques minutes ;

verser le tout dans une capsule de porcelaine; étendre d'eau bouillante; chauffer encore quelques instants, décanté sur filtre; laver deux ou trois fois par décantation à l'eau bouillante légèrement chlorhydrique; jeter le résidu sur le filtre et achever le lavage à l'eau bouillante; le résidu, séché et calciné représente le carborundum pur, amorphe ou cristallisé, contenu dans l'échantillon.

En cas de doute sur la pureté du carborundum obtenu comme résidu, il suffit d'y doser le silicium par l'attaque, en creuset de platine, aux carbonates alcalins additionnés de $1/5$ de nitre (10 grammes de mélange pour 0^{gr},2 de résidu), maintien prolongé au rouge vif, reprise par l'eau azotique pour détacher la masse adhérente au platine, et insolubilisation de la silice en capsule de porcelaine après addition d'un excès d'HCl, etc. Si le résidu était du carborundum rigoureusement pur il devrait donner 150 p. 100 de son poids en SiO_2 ; on peut admettre que le rendement en SiO_2 ne doit pas descendre au-dessous de 140 p. 100, correspondant à un carborundum à 65 p. 100 de silicium.

L'analyse complète ne paraît pas utile pour un essai industriel; elle est d'ailleurs facile en complétant les dosages précédents par celui des éléments contenus dans les liqueurs chlorhydriques provenant, l'une, de l'attaque de la matière brute par les trois acides, l'autre, du dosage du silicium dans le résidu de cette attaque.

CHAPITRE VI

ANALYSE DES EAUX INDUSTRIELLES

SOMMAIRE

Objet de cette opération.

Analyse chimique. — Dosage du résidu sec, du résidu fixe, de la matière organique, de la silice, de l'oxyde de fer, de la chaux, de la magnésie, des alcalis, de l'acide sulfurique, du chlore, de l'acide carbonique. Recherche des azotites, des sulfures, des azotates, de l'ammoniaque, de l'acide phosphorique, des carbonates alcalins.

Examen de la dureté et analyse des eaux par le procédé hydrotimétrique de BOUTRON et BOUDET.

Objet de cette opération.

646. Avant-propos. — Dans l'industrie métallurgique, la composition des eaux tient un rôle important, surtout en ce qui concerne l'alimentation des nombreuses chaudières nécessaires pour fournir la vapeur aux moteurs parfois très puissants des usines.

Il est également très utile de vérifier la *potabilité* de l'eau que les ouvriers boivent, en quantités souvent très fortes, pour se désaltérer quand leur travail les expose à la chaleur intense des fours et autres appareils métallurgiques. A ce titre, il pourrait y avoir intérêt à examiner les eaux au point de vue bactériologique en suivant les indications données par les ouvrages spéciaux, notamment celui de M. F. COREIL. (*L'Eau potable*. Paris, 1896).

L'Étude des eaux industrielles et alimentaires comprend : l'analyse chimique et la détermination de la dureté par les procédés hydrotimétriques.

647. Prise de l'échantillon. — On prendra 4 ou 5 litres d'eau dans des flacons de verre, bien propres, et fermant à l'émeri.

Nota. — L'analyse doit porter sur l'eau non filtrée, c'est-à-dire sur l'eau telle qu'elle est employée. S'il y a des matières en suspension, on

agite les flacons avant de prélever la quantité d'eau nécessaire pour faire les divers essais relatés ci-dessous.

ANALYSE CHIMIQUE DES EAUX

On dose ou recherche les divers éléments indiqués au sommaire.

648. Résidu sec. — Dans une capsule de platine aussi grande que possible et préalablement pesée, on fait évaporer 1 litre d'eau que l'on ajoute peu à peu, au fur et à mesure que l'évaporation s'accomplit. Il faut avoir soin d'éviter l'ébullition tumultueuse ; on achève la dessiccation au bain d'air à 105-110° C. et on pèse.

On obtient ainsi le résidu sec ou résidu salin par litre d'eau ; il représente la somme des matières en suspension, des sels, de la matière organique et de l'eau d'hydratation des sels.

649. Résidu fixe. — La capsule de platine est chauffée sur un brûleur à gaz de façon à brûler la matière organique dont on reconnaît la présence à la coloration brune et à l'odeur spéciale de cuir brûlé que présente la matière chauffée. On pèse de nouveau ; le poids du résidu correspond au résidu fixe qui comprend tous les sels alcalino-terreux et alcalins, la silice, l'oxyde de fer, etc.

Le carbonate de chaux a pu être décomposé partiellement ou totalement. Pour le reconstituer, on ajoute une petite quantité de carbonate d'ammoniaque dont on chasse l'excès à température aussi basse que possible, et on pèse. Dans ces conditions, la différence de poids entre le résidu sec et le résidu fixe correspond sensiblement à la matière organique présente.

650. Matières organiques. — D'après FLEISCHER on caractérise la présence des matières organiques de nature humique (eau des tourbières, de terrains cultivés, etc.) en traitant le résidu sec par un peu de solution potassique et faisant bouillir, il se produit une coloration brune⁴.

Nous venons de voir que l'on obtient une teneur approchée de la matière organique par la différence de poids du résidu sec et du résidu fixe. Pour la doser plus exactement, on procède par oxydation au moyen

⁴ A rapprocher de la réaction utilisée pour la recherche de l'altération des houilles (voir § 476).

du permanganate de potasse en liqueur acide, suivant la méthode de KUBEL. La quantité de permanganate décoloré est proportionnelle à la teneur de matières organiques.

A cet effet on emploie :

1° Une liqueur de permanganate de potasse à 0^{gr},320 par litre;

2° Une liqueur d'acide oxalique — à 0^{gr},630 —

Ces deux liqueurs se correspondent volume à volume, c'est-à-dire que n volumes de caméléon sont décolorés par l'addition de n volumes d'acide oxalique.

651. Mode opératoire. — Dans un ballon de verre de 300 centimètres cubes on verse 100 centimètres cubes de l'eau à essayer; on ajoute 5 centimètres cubes d'acide sulfurique à $\frac{1}{3}$ et une quantité mesurée, et plus que suffisante, de caméléon pour oxyder la matière organique et on maintient à l'ébullition pendant dix minutes au bout desquelles le liquide doit être encore coloré en rouge. A ce moment on ajoute une quantité connue, et plus que suffisante, d'acide oxalique pour décolorer la liqueur; puis avec la liqueur de permanganate, versée au moyen d'une burette graduée, on revient à la coloration rose naissante.

Si, du volume total de permanganate employé, on retranche celui qui correspond à la quantité d'acide oxalique ajoutée, la différence représente le permanganate décomposé par la matière organique.

652. Remarques. — I. La quantité de matière organique est exprimée en acide oxalique.

653. — II. 1 centimètre cube de la solution de permanganate correspond à 0,00008 d'oxygène employé pour l'oxydation de la matière organique.

654. — III. Si l'eau contient des azotites, ils décolorent également le permanganate.

655. — IV. On pourrait essayer d'oxyder directement la matière organique par des additions successives de permanganate jusqu'à coloration rose persistante; mais le terme de la réaction manque de netteté et il est préférable d'opérer par retour comme il vient d'être dit ci-dessus.

656. Silice. Oxyde de fer. — Le résidu fixe est traité par quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique et on évapore à sec pour insolubiliser la silice. On reprend par l'eau et quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on filtre pour séparer la silice qui est lavée, séchée, calcinée et pesée.

Dans la liqueur filtrée on ajoute un léger excès d'ammoniaque et on chauffe à l'ébullition. S'il se forme un précipité d'oxyde de fer, on le

recueille sur un filtre, où il est lavé et séché ; puis on le calcine et on le pèse comme Fe^2O^3 .

657. Chaux. Magnésie. — La liqueur ammoniacale, dont on a séparé l'oxyde de fer, s'il y a lieu, est additionnée d'oxalate d'ammoniaque ; on sépare l'oxalate de chaux par filtration et lavage. Le précipité est calciné et pesé comme *chaux*.

Enfin, dans la liqueur filtrée, concentrée s'il est nécessaire, et rendue fortement ammoniacale, on ajoute un excès de phosphate d'ammoniaque pour précipiter la *magnésie* sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien, etc.

658. Alcalis. — Quand leur recherche sera nécessaire, on pourra traiter une partie du résidu sec par l'eau de baryte ; on filtrera et on traitera la liqueur filtrée par un léger excès d'oxalate d'ammoniaque ; on filtrera de nouveau, et la liqueur filtrée, acidifiée par HCl sera évaporée, dans une capsule de platine. On calcine le résidu à température aussi basse que possible et on pèse le résidu fixe composé de *chlorure de potassium et de sodium*. On sépare ensuite le *chlorure de potassium* comme il a déjà été dit à propos de l'analyse des matériaux réfractaires (voir § 600 et suivants).

659. Acide sulfurique. — On le dose, dans une prise spéciale, par précipitation sous forme de $Ba\ So^4$, etc.

660. Chlore. — On le précipite sur une prise spéciale, en liqueur faiblement acidifiée par AzO^3H par addition d'un léger excès de nitrate d'argent ; on agite fortement pour rassembler le chlorure d'argent que l'on recueille sur un double filtre taré et que l'on pèse après dessiccation. $Ag\ Cl \times 0,2473 = Cl$.

Il est évident que, si l'on dispose d'une liqueur titrée de nitrate d'argent, il sera plus simple de doser le chlore par titration.

661. Acide carbonique libre. — PETTENKOFER titre un demi-litre d'eau avec une solution d'hydrate de baryte caustique jusqu'à réaction alcaline reconnaissable à l'aurole brune produite par une goutte d'eau posée sur le papier de curcuma.

662. Acide carbonique combiné. — On le dose dans une partie pesée du résidu sec que l'on introduit dans le flacon de MORIÈRE et BOBIÈRE ; on continue ensuite comme il a été dit pour le dosage de CO^2 dans les matériaux réfractaires basiques.

663. Recherche des azotites. — Au moyen de l'empois d'amidon à l'iodure de zinc préparé comme suit (d'après Post) :

On fait bouillir, en remplaçant l'eau évaporée, 5 grammes d'amidon en poudre, 20 grammes de chlorure de zinc et 100 centimètres cubes d'eau jusqu'à ce que la liqueur soit devenue presque limpide; on ajoute ensuite 2 grammes d'iodure de zinc pur, on étend à 1 litre et on filtre. La solution doit être conservée à l'abri de la lumière.

Pour pratiquer l'essai, on prend 50 centimètres cubes d'eau que l'on additionne de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et pur; puis on ajoute un peu d'empois à l'iodure de zinc. En présence d'acide azoteux, il se produit une coloration bleue.

M. PICHARD (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 19 octobre 1896) a indiqué le procédé suivant qui permet de reconnaître $\frac{1}{620\,000}$ d'acide azoteux, en l'absence des sulfites.

Dans une assiette on pose une goutte d'eau à essayer, on y ajoute une goutte d'acide chlorhydrique, qui décompose les nitrites sans agir sur les nitrates, puis un petit fragment de brucine. On obtient, en moins de cinq minutes, une coloration rouge plus ou moins foncée suivant la proportion de nitrites présents.

664. Recherche des azotates. — Une portion du résidu sec est humectée avec une goutte d'acide sulfurique dans laquelle on projette quelques petits grains de brucine. En présence des azotates ou des azotites, il se produit une belle coloration rouge.

665. Recherche de l'ammoniaque. — Au moyen du réactif de NESSLER.

Prendre 100 centimètres cubes d'eau à laquelle on ajoute 0^{cc} 5 de solution potassique et 1 centimètre cube de solution de carbonate sodique, on filtre s'il y a lieu et on additionne la liqueur filtrée de 1 centimètre cube de liqueur de NESSLER (voir § 373); on obtient de la sorte une coloration jaune rougeâtre plus ou moins foncée suivant la proportion d'ammoniaque présente.

On peut apprécier la teneur en comparant la teinte obtenue à celles que produisent des quantités connues de chlorure d'ammonium traitées de la même façon.

666. Recherche de l'acide phosphorique. — Une portion du résidu sec est acidifiée par quelques centimètres cubes d'acide azotique étendu. On porte à 60° C. et on ajoute quelques centimètres cubes de

liqueur molybdique qui déterminent la formation du précipité jaune cristallin de *phosphomolybdate d'ammonium*.

667. Recherche des carbonates alcalins. — On place sur une feuille de papier de curcuma une pincée de résidu sec ; on humecte avec une goutte d'eau qui détermine la production d'une auréole brune si le résidu contient des *carbonates alcalins*.

668. Recherche des sulfures ou de l'hydrogène sulfuré. — On prend environ 100 centimètres cubes d'eau auxquels on ajoute une goutte de solution d'acétate de plomb. En présence des sulfures ou de H^2S il se produit une teinte brunâtre due à la formation de sulfure de plomb.

669. Remarques. — I. On a vu que pour la plupart des essais ci-dessus on opère sur le résidu sec ; il sera donc convenable d'en préparer une certaine quantité par évaporation dans des capsules de platine ou de porcelaine. On emploiera ces dernières toutes les fois que le résidu ne devra pas être pesé dans la capsule même.

~ **670. II.** Quand les teneurs de silice et d'oxyde de fer sont faibles, ce qui est presque général, on peut doser directement la chaux, la magnésie, l'acide sulfurique, etc., sur l'eau elle-même en la concentrant plus ou moins suivant la teneur présumée des éléments à doser.

671. III. Pour le dosage des acides azoteux et azotique, et de l'ammoniaque, nous renverrons le lecteur à l'ouvrage de *Póst*. Traduction française du D^r GAUTIER, pages 2 à 7, où cette question est traitée complètement. Voir aussi FRESSENIUS, 6^e édition française.

EXAMEN DE LA DURETÉ ET ESSAI DES EAUX

PAR LE PROCÉDÉ HYDROMÉTRIQUE DE BOUTRON ET BOUDET

672. Dureté des eaux. Définition. — La dureté est la propriété que possèdent les eaux de décomposer le savon en produisant un oléate alcalino-terreux insoluble. De telle sorte que si l'on verse dans l'eau une solution alcoolique de savon ou oléate de sodium, celle-ci est décomposée, par les sels alcalino-terreux que renferme l'eau, avec formation d'oléates insolubles, et l'eau ne commence à mousser, par l'agitation, que lorsque tous les sels alcalino-terreux sont précipités sous forme d'oléates et qu'il y a une petite quantité de savon en excès.

Le principe de cette réaction observée par CLARKE a été appliqué

pratiquement à l'analyse rapide des eaux industrielles par BOUTRON et BOUDET.

Nous relaterons les données principales et la description de cette méthode originale¹.

Appareils et liqueurs nécessaires,

673. 1° *Flacon hydrotimétrique* (fig. 132 A) de 80 à 100 centimètres cubes de capacité, bouchant à l'émeri; des traits circulaires indiquent les volumes qu'occupent 10, 20, 30 et 40 centimètres cubes d'eau.

674. 2° *Burette ou hydrotimètre*, dont la forme est celle de la burette anglaise (fig. 132 B). Elle est graduée de telle façon que le volume compris entre le trait circulaire marqué au-dessus du zéro et le zéro lui-même correspond à la proportion de savon nécessaire pour produire le phénomène de la mousse avec 40 centimètres cubes d'eau distillée pure. Les divisions, à partir du zéro, représentent les degrés hydrotimétriques.

675. 3° *Liqueur de savon* :

Savon blanc de Marseille	25 grammes.
Alcool à 90°	400 —
Eau distillée	250 —
	<hr/>
	675 grammes.

Remarque. — On dissout le savon dans l'alcool, à chaud, et on filtre pour séparer les matières insolubles; on ajoute à la solution alcoolique filtrée la quantité d'eau indiquée.

676. 4° *Liqueur de chlorure de calcium.* — Dissoudre 0^{gr},250 de chlorure de calcium fondu pur dans un litre d'eau distillée.

Remarque. — Le chlorure de calcium étant déliquescent et difficile à peser à l'état sec, on peut le remplacer par une quantité équivalente

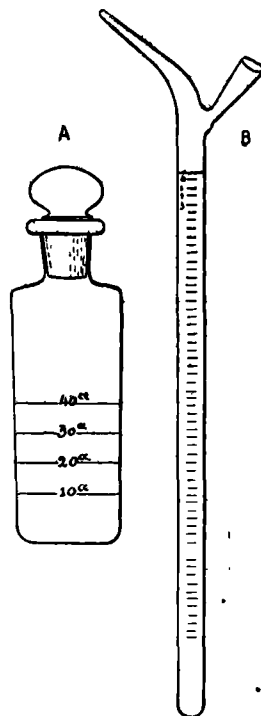


Fig. 132. — A, Flacon hydrotimétrique. — B, Burette hydrotimétrique dite hydrotimètre.

Environ 1/3 grandeur.

¹ *Hydrofométrie*, par BOUTRON et BOUDET. Masson, éditeur, Paris, 6^e édition, 1877.

c'est-à-dire 0^{sr},550 de BaCl²,2H⁰ qui ne présente pas les mêmes inconvenients.

677. Données pratiques. — 40 centimètres cubes de la solution calcique exigent 22 divisions de la burette chargée de solution alcoolique de savon pour produire une masse persistante. De là résulte :

a. Que 22 degrés de la liqueur d'épreuve sont neutralisés par 0,010 de CaCl².

b. Que 1 degré correspond à $\frac{0,010}{22} = 0,00045$ de CaCl².

c. Que chaque degré de liqueur d'épreuve neutralisé par 40 centimètres cubes de dissolution normale représente $\frac{0,250}{22} = 0,0114$ de CaCl² dans un litre de cette même solution.

d. Comme il est facile d'apprécier à un demi-degré près l'apparition de la mousse persistante, la liqueur de savon permet d'apprécier $\frac{0,00045}{2} = 0,00025$ de chlorure de calcium dans 40 centimètres cubes d'eau, ce qui correspond à une approximation de 0^{sr},006 de CaCl² par litre.

e. En opérant sur 40 centimètres cubes d'eau, chaque degré de l'hydrotimètre représente un décigramme de savon neutralisé par un litre de l'eau examinée.

f. Tous les sels alcalino-terreux agissant sur la solution de savon proportionnellement à leurs équivalents, il est facile de trouver le poids de ces sels auquel correspond un degré de l'hydrotimètre.

Supposons qu'une eau ait exigé 20 degrés de l'hydrotimètre, cela fera connaître :

1° Le numéro d'ordre qu'occupe l'eau examinée dans une classification méthodique qui aurait pour point de départ l'eau pure représentée par 0° ;

2° La proportion de chlorure de calcium équivalant aux sels de chaux et de magnésie contenus dans un litre d'eau, soit $20 \times 0,0114 = 0^{\text{sr}},228$;

3° La proportion de savon que décomposerait un litre de cette eau, soit 2 grammes.

678. Titre de la liqueur de savon. — Théoriquement, la quantité de savon indiquée doit donner une liqueur dont 23 divisions = 22 degrés correspondent à 0^{sr},010 de CaCl², c'est-à-dire à 40 centimètres cubes de la liqueur type calcique. Généralement la solution de savon est un peu trop forte ; dans ce cas, on l'étend par addition d'eau en observant qu'il faut environ $\frac{1}{23}$ de son poids d'eau pour diminuer de un degré la force de la liqueur.

Pour procéder au titrage on introduit dans le flacon hydrotimétrique 40 centimètres cubes de la liqueur calcique et au moyen de l'hydrotimètre, rempli jusqu'au trait circulaire, on verse peu à peu la solution de savon dans le petit flacon que l'on agite vivement après l'avoir fermé avec son bouchon. Au début, il se forme une mousse à grosses bulles qui s'affaisse instantanément par le repos ; lorsque l'eau est saturée de savon, et qu'il y a même un léger excès de réactif, la mousse devient plus fine et persiste longtemps. On arrête l'addition de la liqueur de savon quand on obtient une mousse de 5 millimètres de hauteur persistant pendant 10 minutes.

679. Essai des eaux. Mode opératoire. — En principe, il faut opérer sur une eau dont le degré hydrotimétrique ne dépasse pas 25 à 30. Si l'eau est trop chargée de sels alcalins, ce que l'on reconnaît à la production de gros grumeaux d'oléate alcalino-terreux, il faut étendre l'eau de une fois, deux fois ou trois fois son volume avec de l'eau distillée, ce qui est facilité par la graduation que porte le flacon hydrotimétrique.

Cela fait, on opère comme on vient de le dire pour la fixation du titre.

Il est évident que, le cas échéant, les teneurs trouvées seront données telles ou multipliées par 2, 3, ou 4 suivant la dilution qui aura été faite avec l'eau distillée.

680. Remarque. — Le degré hydrotimétrique des eaux varie dans une très large mesure ainsi que le montre le tableau suivant dressé par BOUTRON et BOUDET :

DÉSIGNATION DE L'EAU	DEGRÉ HYDROTIMÉTRIQUE	SAVON DÉCOMPOSÉ avant d'obtenir la mousse par mètre cube, en grammes.
Eau de pluie recueillie à Paris	2,5	250
— de l'Allier, à Moulins	3,5	350
— de la Loire, à Tours	5,5	550
— de l'Yonne, avant l'Armançon	15	1 500
— de la Seine, à Ivry	17	1 700
— de l'Oise, à Pontoise	21	2 100
— du canal de l'Ourcq	30	3 000
— des Prés Saint-Gervais	72	7 200
— de Belleville	128	12 800

**Détermination de l'acide carbonique et des sels de chaux
et de magnésie au moyen de l'hydrotimètre.**

681. Suivant la méthode hydrotimétrique de BOUTRON et BODER, cette détermination n'exige que quatre opérations successives et ne demande pas plus de 400 à 500 centimètres cubes d'eau.

La première consiste à prendre le degré hydrotimétrique de l'eau à l'état naturel.

La seconde, à en prendre le degré après en avoir précipité la chaux au moyen de l'oxalate d'ammoniaque.

La troisième, à en prendre le degré après en avoir éliminé, par l'ébullition, l'acide carbonique et le carbonate de chaux.

La quatrième, à en prendre le degré après en avoir précipité, par l'oxalate d'ammoniaque les sels de chaux qui n'ont point été séparés par l'ébullition.

Supposons que l'on ait trouvé :

1° Degré hydrotimétrique de l'eau à l'état naturel.	= 25°
2° Degré hydrotimétrique de l'eau précipitée par l'oxalate d'ammoniaque.	= 11°
3° Degré hydrotimétrique de l'eau bouillie.	= 15°
4° Degré hydrotimétrique de l'eau bouillie, filtrée et précipitée par l'oxalate d'ammoniaque.	= 8°

On fait d'abord subir au troisième résultat une correction de 3° pour tenir compte du carbonate de chaux qui, en raison de la solubilité dans l'eau, n'a pas été précipité par l'ébullition. On a donc 15° — 3° = 12°.

On peut interpréter les résultats comme suit :

1° Le premier titre = 25° représente la somme des actions exercées sur le savon par l'acide carbonique, le carbonate de chaux, les sels de chaux divers et les sels de magnésie contenus dans l'eau essayée.

2° Le deuxième titre = 11° représente les sels de magnésie et l'acide carbonique qui restaient dans l'eau après l'élimination de la chaux ; par conséquent :

25° — 11° = 14° représente les sels de chaux.

3° Le troisième titre = 15° réduit à 12° après correction, représente les sels de magnésie et les sels de chaux autres que le carbonate :

25° — 12° = 13° représentent par conséquent le *carbonate de chaux* et l'*acide carbonique*.

4° Le quatrième titre = 8° représente les sels de magnésie contenus dans l'eau et qui n'ont pu être précipités ni par l'ébullition ni par l'oxalate d'ammoniaque.

Les sels de chaux et de magnésie étant représentés, les premiers par 14°, les seconds par 8° et ensemble par 22°, il est évident que sur les 25° de l'eau à l'état naturel, il en reste 3 pour l'acide carbonique.

En résumé, on aura donc :

1° Acide carbonique	3°
2° Carbonate de chaux	10°
3° Sulfate de chaux et sels de chaux autres que le carbonate	4°
4° Sels de magnésie	8°
	25°

Au moyen du tableau ci-dessous, qui indique l'équivalent de 1 degré hydrotimétrique, pour 1 litre d'eau, d'un certain nombre de corps, il est facile de traduire ces degrés en poids pour les sels, et en volume pour l'acide carbonique. Il suffit, pour cela, de multiplier le chiffre des degrés observés, pour chaque corps en particulier, par le nombre correspondant à 1° hydrotimétrique de ce corps.

682. *Tableau d'équivalents en poids de 1 degré hydrotimétrique pour 1 litre d'eau.*

Chaux	1° = 0 ^g 0057
Chlorure de calcium	1° = 0,0114
Carbonate de chaux	1° = 0,0103
Sulfate de chaux	1° = 0,0140
Magnésie	1° = 0,0042
Chlorure de magnésium	1° = 0,0090
Carbonate de magnésie	1° = 0,0088
Sulfate de magnésie	1° = 0,0125
Chlorure de sodium	1° = 0,0120
Sulfate de soude	1° = 0,0146
Acide sulfurique	1° = 0,0082
Chlore	1° = 0,0075
Savon à 50 p. 100 d'eau	1° = 0,1061*
Acide carbonique	1° = 5 ^{cc} 1

En sorte que, dans le cas qui a été cité comme exemple, si on admet

* La valeur de 1° hydrotimétrique en acide carbonique résulte des essais effectués par BOUTRON et BOUDET sur des dissolutions aqueuses d'acide carbonique dans l'eau distillée.

que la chaux se trouve à l'état de carbonate et de sulfate et la magnésie à l'état de sulfate, l'eau analysée doit contenir par litre :

Acide carbonique libre . . .	3° = $3 \times 0,005 = 0,015$
Carbonate de chaux	40° = $10 \times 0,0103 = 0,103$
Sulfate de chaux	4° = $4 \times 0,0140 = 0,056$
Sulfate de magnésie	8° = $8 \times 0,0125 = 0,100$
	<u>0,259</u>

D'une façon générale, le degré hydrotimétrique d'une eau représente à peu près *en centigrammes* la proportion de sels terreux contenus dans un litre de cette eau.

BOUTRON et BOUDET indiquent aussi le moyen de déterminer l'acide sulfurique et le chlore par la méthode hydrotimétrique. Nous renvoyons le lecteur au mémoire original déjà cité et qui décrit le mode opératoire qu'il convient de suivre pour effectuer ces dosages.

Classification des eaux d'après leur degré hydrotimétrique.

683. En se basant sur un grand nombre de résultats d'analyses hydrotimétriques, SEELIGMANN propose de partager les eaux en trois classes :

1° *Eaux dont le titre hydrotimétrique ne dépasse pas 30°.* — Ces eaux sont d'un excellent usage pour les besoins domestiques et industriels ;

2° *Eaux marquant de 30 à 60° hydrotimétriques.* — Impropres au lavage du linge et à la plupart des besoins industriels ;

3° *Eaux marquant 60° et au delà.* — Impropres à tous les usages, domestiques ou industriels.

Exemple d'analyse d'eau. (M. KRECHEL).

684. Degré hydrotimétrique : 29°.

Composition chimique :

SiO ²	0 ^{sr} ,008	par litre d'eau
SO ³	0,056	—
CO ² libre	0,000	—
CO ² combiné	0,082	—
CaO	0,144	—
MgO	traces	—
Cl	0,102	—
Matières organiques	0,055	—
Sulfures	néant	—
Nitrates	traces	—

DEUXIÈME PARTIE

ANALYSE DES MINÉRAIS, MÉTAUX, ALLIAGES SCORIES, ETC.

CHAPITRE PREMIER

ALUMINIUM

SOMMAIRE

Minerais. — Bauxite. — Alumine hydratée et alumine calcinée.

Fondants. — Cryolithe.

Analyse du métal obtenu. — Composition du métal et action des réactifs. — Dosage de l'aluminium, du silicium total et graphitoïde, du fer, du cuivre, du carbone, du sodium, du titane, de l'azote, du soufre.

Analyse des principaux alliages de l'aluminium avec : le fer, le cuivre, le zinc, le manganèse, le titane, le tungstène, le nickel.

Soudures pour l'aluminium. — Composition et analyse de quelques alliages spéciaux et de diverses soudures pour l'aluminium.

MINÉRAIS

685. Bauxite. — La bauxite est la source principale de l'aluminium. C'est un oxyde hydraté d'alumine plus ou moins mélangé d'oxyde de fer, de silice et d'acide titanique.

Nous avons déjà donné quelques exemples de la composition de ce minerai (voir § 636) qui renferme de 50 à 60 p. 100 d'alumine, soit de 26,5 à 31,80 p. 100 d'aluminium.

On a décrit complètement une méthode d'analyse très suffisante pour apprécier la qualité de la bauxite comme matière réfractaire. (Voir § 631 et suivants.)

M. J. OTIS HANDY¹ indique, de son côté, un procédé analytique très simple dont nous présentons ci-dessous les points caractéristiques.

A Pittsburgh on dose dans la bauxite de Géorgie et de l'Alabama² : l'eau combinée, la silice, l'acide titanique, l'oxyde de fer et l'alumine.

686. SiO^2 . — Prendre 1^{gr},500 de matière finement pulvérisée, préalablement desséchée à 100° C. et conservée à l'abri de l'humidité.

Dissoudre dans une capsule de porcelaine, au moyen de 80 centimètres cubes d'un mélange d'acides composé comme suit :

100 ^{cc} .	AzO ³ H, D = 1,42
300	HCl, D = 1,20
600	SO ³ H ² à 25 p. 100.

On chauffe doucement jusqu'à formation de fumées blanches qu'on laisse dégager pendant quinze minutes environ. Après refroidissement on reprend avec 100 centimètres cubes d'eau et on fait bouillir pendant dix minutes. On filtre et on lave à l'eau en recevant les liquides, dont le volume ne doit pas dépasser 200 centimètres cubes, dans un gobelet de 300 centimètres cubes.

Le résidu est séché, calciné et pesé. Il consiste principalement en silice mélangée de traces d'acide titanique, d'oxyde de fer et d'alumine. On volatilise la silice au moyen de 3 gouttes d'acide sulfurique et 5 centimètres cubes d'acide fluorhydrique, dans une capsule ou un creuset de platine, la perte de poids représente la silice.

Le résidu de la volatilisation est fondu avec 1 gramme de bisulfate de potasse, on reprend par l'eau et on filtre, s'il y a lieu, pour séparer un peu de silice que l'on pèse et dont on ajoute le poids au premier chiffre obtenu. On joint la liqueur filtrée à la première et cette dissolution contient alors la totalité de l'acide titanique, de l'oxyde de fer et de l'alumine.

687. $TiO^2 + Fe^2O^3 + Al^2O^3$. — On parfait à 300 centimètres cubes le

¹ M. J. OTIS HANDY a présenté à l'*American chemical Society* une note très importante sur l'analyse de l'aluminium; nous y ferons de nombreux et très profitables emprunts. Cette note a été reproduite par *Industries and Iron*, n^{os} des 9, 16 et 23 octobre 1896.

² La bauxite dont il s'agit présente la composition suivante :

SiO ²	3,00
TiO ²	4,00
Fe ² O ³	2,00
Al ² O ³	59,00
Eau combinée	32,00
	<hr/>
	100,00

volume de la liqueur filtrée et on en prélève 100 centimètres cubes = 0^{gr},500 de bauxite. La prise d'essai est diluée à 300 centimètres cubes environ, additionnée de quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort et d'un excès d'ammoniaque; on fait bouillir pendant cinq minutes et on recueille sur un filtre le précipité de $TiO^2 + Fe^2O^3 + Al^2O^3$ qui est lavé, séché, calciné et pesé.

688. TiO^2 . — Prendre 100 centimètres cubes de liqueur = 0^{gr},500 de bauxite, ajouter du peroxyde de sodium (0^{gr},500 environ), il se produit une coloration rouge-orangé, que l'on compare à des solutions types renfermant des quantités connues d'acide titanique.

Fe^2O^3 . — Le liquide, qui a servi au dosage colorimétrique de l'acide titanique, est versé dans une fiole poire de 250 centimètres cubes, ajouter 10 grammes d'acide tartrique; rendre ammoniacal. Porter la liqueur à 80° C. environ, additionner d'un léger excès de sulfure d'ammonium. En présence d'acide tartrique le sulfure de fer se dépose exempt d'alumine et d'acide titanique. Filtrer, sécher, calciner et peser Fe^2O^3 . Comme contrôle on peut dissoudre dans l'acide chlorhydrique, réduire par le zinc et titrer le fer par le permanganate de potasse.

689. Al^2O^3 . — On l'obtient par différence. Il suffit pour cela de retrancher du poids total des oxydes $TiO^2 + Fe^2O^3 + Al^2O^3$, la somme des teneurs trouvées de TiO^2 et de Fe^2O^3 .

690. Eau combinée et matières organiques. — On détermine la perte au feu par calcination au rouge jusqu'à poids constant.

691. Alumine hydratée. — Alumine calcinée. — Ce sont des produits intermédiaires résultant du traitement de la bauxite par le carbonate de soude en fusion. Il est très important d'examiner l'alumine hydratée ou calcinée dans laquelle on dose : l'eau, la silice et le carbonate de soude ou la soude.

692. $H^2O + CO^2$. — Calciner 1 gramme de matière dans un creuset taré en chauffant d'abord doucement, puis, pendant quinze minutes, aussi fort que le permet le chalumeau à air. La perte au feu (P) correspond à $H^2O + CO^2$ du carbonate de soude. On peut doser CO^2 (p) directement par dégagement, au moyen de l'appareil de BOBIERRE et on obtient alors H^2O par différence : $P - p = H^2O$.

693. SiO^2 (dans alumine hydratée). — Traiter 5 grammes d'alumine par 25 centimètres cubes d'acide sulfurique à 42°B (obtenu en mélangeant 900 centimètres cubes SO^2H^2 fort et 1.290 centimètres cubes

d'eau), qui dissout Al^2O^3 et laisse SiO^2 . Étendre, faire bouillir et recueillir SiO^2 . Pour plus de sûreté, on fond la silice ainsi obtenue et retenant plus ou moins d'alumine ou d'acide titanique, avec 1 gramme de sulfate acide de potasse ; on reprend par l'eau et on recueille la silice dont on vérifie la pureté par volatilisation avec HFl.

694. SiO^2 (dans alumine calcinée). — Fondre 1 gramme de matière avec 10 à 12 grammes de bisulfate de potasse. On reprend par l'eau la silice qui est refondue avec du carbonate de soude ; on reprend la masse avec de l'eau acidulée par SO^3H^2 et on évapore jusqu'à production de fumées blanches pour insolubiliser la silice qui est filtrée et pesée après calcination. On s'assure de sa pureté par volatilisation avec HFl.

695. Remarque. — On voit que M. J. OTIS HANDY recommande plusieurs attaques ou fusions terminées par la volatilisation de la silice pour éviter toute confusion de cet élément avec l'alumine ou l'acide titanique.

696. $NaHO$. — On dose la soude par le procédé LAWRENCE SMITH appliqué au dosage de l'aluminium (voir § 712).

FONDANTS

697. Cryolithe. — C'est un fluorure double d'aluminium et de sodium existant au Groënland en masses abondantes.

On attaque 1 gramme de minerai en poudre, dans une capsule de platine, par 5 centimètres cubes d'acide sulfurique fort. On chauffe doucement sous une bonne hotte. Quand la dissolution est terminée, on évapore à sec et on porte au rouge. On obtient ainsi un mélange de sulfate d'aluminium et de sulfate de sodium que l'on pèse. On reprend par l'eau et l'acide chlorhydrique, et on filtre s'il y a lieu, pour retenir le résidu qui est recueilli et pesé. Dans une partie aliquote de la liqueur filtrée on ajoute un excès de chlorure de baryum, de manière à précipiter l'acide sulfurique sous forme de sulfate de baryum qui est filtré, calciné et pesé. Le poids de $Ba SO^4$ fait connaître celui de l'acide sulfurique, ce qui permet de déterminer $Al^2O^3 + Na^2O$ par différence.

Dans une autre portion de la liqueur on dose Al^2O^3 par précipitation au moyen de l'ammoniaque. Connaissant Al^2O^3 on obtient Na^2O par différence ; puis on calcule de façon à obtenir *Na* et *Al* ; on additionne ces deux teneurs et on retranche de 100 pour avoir celle du *Fluor*.

698. Remarques. — I. Il est évident que l'on pourrait éviter de doser SO^3 .

En effet, connaissant le poids total des sulfates, la détermination de Al_2O_3 fournirait un élément suffisant pour le calcul. Le dosage de SO_3 constitue une sorte de contrôle de l'exactitude de l'analyse.

699. — II. Exemples d'analyse :

	A	B
	D'après JAGNAUX.	D'après FRÉMY et TERREIL.
Al	12,55	13,00
Na	33,10	32,93
Fl	54,35	54,07
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

700. — III. A la place de la cryolithe on emploie aussi, comme fondant, un mélange de fluorure d'aluminium (obtenu artificiellement par l'action de l'acide fluorhydrique sur l'alumine) et de fluorure de calcium qui est un produit naturel très répandu et connu sous les noms de fluorine, spath fluor, etc.

Indications générales relatives à la pureté du métal et à l'action des dissolvants.

701. D'après son degré de pureté, on peut classer suivant deux catégories l'aluminium du commerce.

1^{re} catégorie. — *Aluminium extra-pur*, contenant :

Al	99,0 à 99,9	p. 100
Si	0,3 à 0,05	—
Cu	0,5 à 0,00	—
Fer	0,2 à 0,00	—

2^e catégorie. — *Aluminium ordinaire* contenant de 96 à 98 p. 100 Al, et de 4 à 2 p. 100 de Si, Fe, Cu, etc.

En outre des éléments ci-dessus indiqués, on peut avoir à rechercher ou à doser : C, Na, Ti, Az, S, Zn, Mn, W, Ni, etc. dans le métal pur ou allié.

702. *Action des réactifs. Solubilité de l'aluminium.*

HCl à 33 p. 100 (1 partie d'acide et 2 parties d'eau). Dissout rapidement le métal à froid en produisant une effervescence très vive contre laquelle il faut se mettre en garde pour éviter les pertes par projection.

AzO³H étendu à 1/10 ou 1/20. Dissout Al par une ébullition prolongée.

SO⁴ H² à 25 p. 100. Dissout Al complètement par une ébullition prolongée.

Mélange d'acides :

100 ^{cc}	AzO ³ H	D = 1,42
100	HCl	D = 1,20
600	SO ³ H ²	à 25 p. 100

C'est un excellent dissolvant parce qu'il permet tout à la fois de dissoudre aisément Al et de produire une oxydation qui empêche le dégagement de Si combiné sous forme de SiH⁴. De plus, il détermine la peroxydation du fer, tandis que SO³H² assure la déshydratation et l'insolubilité de la silice.

Solution de soude à 33 p. 100. — Dissout rapidement l'aluminium en laissant inattaquées les impuretés métalliques. Les solutions plus faibles n'agissent pas aussi rapidement ni aussi complètement. On opère de préférence dans une fiole conique, 15 centimètres cubes de solution à 33 p. 100 suffisent pour dissoudre 1 gramme d'aluminium.

ANALYSE DU PRODUIT FINI

703. Dosage de l'aluminium. — Dissoudre 1 gramme de métal dans 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à un tiers, en opérant dans une capsule de porcelaine et évaporer doucement à sec. Reprendre par 10 centimètres cubes HCl fort et environ 100 centimètres cubes d'eau; porter le tout à l'ébullition et faire tomber ensuite dans un gobelet de verre. Étendre à 250 centimètres cubes et faire passer un courant de H²S jusqu'à saturation. Filtrer pour séparer le précipité de silice, de silicium graphitoïde et de sulfure de cuivre. Le filtrat est porté à l'ébullition pour chasser H²S puis additionné de 1 centimètre cube d'acide nitrique tout en continuant à faire bouillir pendant quelques minutes pour peroxyder le fer. On fait un volume de 500 centimètres cubes avec la liqueur et on en prélève 100 centimètres cubes — 0^{sr},200 pour doser Al. A cet effet on étend quelque peu avec de l'eau et on porte à l'ébullition; puis on ajoute peu à peu de l'ammoniaque et lorsque ce réactif est en excès, on fait bouillir pendant vingt minutes.

On laisse déposer le précipité d'alumine et d'oxyde de fer qui est filtré, lavé avec de l'eau chaude, séché calciné fortement et pesé rapidement, car l'alumine calcinée absorbe l'humidité aussi aisément que la chaux. Le précipité représente Al²O³ + Fe²O³. On retranche Fe²O³ dosé comme on le verra ci-dessous, et on obtient Al²O³.

704. Dosage de Fe, de Si combiné, Si graphitoïde et de Cu. — On

opère sur 1 gramme de perçures que l'on dissout dans une capsule de porcelaine au moyen de 30 centimètres cubes du mélange d'acides indiqué plus haut. Si les perçures sont fines, 15 centimètres cubes du mélange d'acides suffisent. On laisse dissoudre à une douce température puis on évapore jusqu'à production de fumées blanches d'acide sulfurique, dont on maintient le dégagement pendant cinq minutes. Chauffer avec précaution pour éviter toute projection de l'alumine à l'état pâteux.

Reprendre par 100 centimètres cubes d'eau bouillante et 10 centimètres cubes d'acide sulfurique à 25 p. 100. Faire bouillir jusqu'à dissolution complète des sulfates. Ajouter 1 gramme de poudre de zinc que l'on verse au milieu de la capsule et maintenir à 60-70° C. jusqu'à ce que tout le zinc soit dissous, laissant le sel de fer réduit au minimum d'oxydation et le cuivre précipité.

Filtrer et laver à l'eau chaude. Laisser refroidir et titrer le fer au moyen du caméléon.

Le précipité resté sur le filtre contient le silicium graphitoïde, la silice provenant de l'oxydation du silicium combiné et le cuivre précipité. On le traite deux fois sur le filtre par l'acide azotique étendu au demi et chaud de façon à dissoudre le cuivre. Dans la liqueur filtrée on dose le cuivre au moyen d'une liqueur titrée de cyanure de potassium. A cet effet, on ajoute un excès de carbonate d'ammoniaque pur, de manière à obtenir une coloration bleue que l'on détruit par additions successives de cyanure de potassium à 45 grammes par litre dont 1 centimètre cube = 0,005 Cu.

On pourrait aussi ajouter à la liqueur cuprique un léger excès de carbonate de soude, puis acidifier par l'acide acétique et doser le cuivre par l'iodure de potassium et l'hyposulfite de soude, comme on le verra pour le dosage de cuivre dans le fer.

Quant au résidu de Si + SiO₂, il est calciné et fondu avec 1 gramme de carbonate sodique et 0^{sr},050 d'azotate de potasse; on reprend par l'eau et 25 centimètres cubes d'acide sulfurique à 25 p. 100. On évapore jusqu'à production pendant cinq minutes de fumées blanches; on filtre et lave, puis on brûle et on pèse le résidu qui est traité par l'acide fluorhydrique; la perte de poids représente la silice correspondant à Si total.

705. Dosage du silicium graphitoïde. — Depuis KARSTEN, on sait que le carbone peut exister dans les produits sidérurgiques sous deux états principaux, savoir : le carbone graphitique, c'est-à-dire libre et disséminé dans le métal sous forme de paillettes et le carbone

combiné c'est-à-dire invisible et uni au fer avec lequel il forme un carbure.

Il en est de même pour le silicium que l'on trouve dans l'aluminium du commerce : une partie du silicium y existe sous une forme *graphitoïde* résistant à l'action oxydante des acides, mais oxydable par fusion avec les carbonates alcalins. Le restant du silicium est combiné à l'aluminium ; il est facilement oxydable par les acides.

Dans le dosage ci-dessus décrit on a déterminé, en bloc, le silicium graphitoïde et le silicium combiné. Dans une prise spéciale de métal on dose le silicium graphitoïde.

A cet effet, on attaque 1 gramme de métal par 30 centimètres cubes de HCl à un tiers; on évapore à sec, on reprend par HCl étendu et on filtre pour recueillir Si graphitoïde et SiO² provenant de l'oxydation de Si combiné. Le résidu est calciné dans une capsule de platine où il est traité par quelques centimètres cubes d'acide fluorhydrique pour volatiliser la silice. Le résidu composé principalement de silicium graphitoïde est fondu avec le carbonate sodique; on reprend la masse refroidie par l'eau additionnée d'acide sulfurique et on évapore jusqu'à formation de fumées blanches pour insolubiliser la silice qui provient de l'oxydation de silicium graphitoïde. On filtre, lave, sèche, calcine et pèse la silice : $\text{SiO}^2 \times 0,4702 = \text{Si graphitoïde}$.

706. Remarques. — I. Silicium total, moins silicium graphitoïde, égale silicium combiné.

707. — II. Les dosages du silicium total, du fer et du carbone sont journellement pratiqués pour classer les coulées d'aluminium.

708. Dosage du carbone. — On a recours au procédé BOUSSINGAULT généralement usité autrefois pour doser le carbone dans les fontes, les fers et les aciers.

En principe, on dissout l'aluminium dans une dissolution saturée de bichlorure de mercure de façon à mettre en liberté le carbone qui est ensuite oxydé dans un courant d'oxygène, de façon à le transformer en acide carbonique que l'on absorbe au moyen de la potasse caustique et que l'on pèse.

Pratiquement on triture 2 grammes de perçures d'aluminium, dans un mortier d'agate avec 10 à 15 grammes de chlorure mercurique et 15 centimètres cubes d'eau, de façon à former une pâte épaisse.

La réaction est rapide et on obtient un résidu gris et lourd. On filtre sur un tampon d'amiante, puis on détache le résidu et la matière filtrante; le tout est placé dans une nacelle de platine ou de porcelaine

que l'on chauffe au rouge dans un courant d'hydrogène pour volatiliser l'excès de sels de mercure.

Dans la nacelle il reste du carbone que l'on brûle dans un courant d'oxygène. L'acide carbonique formé est reçu dans un tube à potasse de SCHLÖESING-MAHLER, préalablement pesé, ou bien dans une solution d'hydrate de baryte; dans le dernier cas on dose l'excès de baryte au moyen d'un acide titré; la quantité de baryte précipitée sous forme de carbonate fait connaître la proportion d'acide carbonique.

709. Remarques. — I. On peut aussi dissoudre l'aluminium dans une solution étendue de chlorure double de cuivre et de potassium, recueillir le résidu charbonneux par filtration sur l'amiante. Oxyder par l'acide chromique et l'acide sulfurique dans l'appareil Wiborgh. Opérer comme pour le dosage du carbone dans les aciers.

710. — II. M. MOISSAN a proposé de doser le carbone en dissolvant une dizaine de grammes d'aluminium dans une solution concentrée de potasse. Le résidu carboné est repris par l'eau, filtré sur un tampon d'amiante, lavé, séché et brûlé dans un courant d'oxygène. On absorbe l'acide carbonique comme à l'ordinaire.

M. MOISSAN a reconnu que l'aluminium ne contenait pas de carbone graphitique. Teneurs de carbone signalées : 0,104, 0,108 et 0,080 p. 100.

711. Dosage du sodium. — M. Moissan attribue une grande importance à la présence du sodium dans l'aluminium du commerce; ce métal alcalin serait la cause principale de la corrodabilité de l'aluminium.

712. Méthode Lawrence Smith modifiée. — Dissoudre 1 gramme de perçures dans 50 centimètres cubes d'acide nitrique $D = 1,3$ et une quantité suffisante de HCl pour assurer la dissolution. On opère dans une capsule de porcelaine. On fait bouillir pour chasser HCl, puis on fait tomber dans une capsule de platine et on évapore à sec.

Chauffer sur un brûleur Bunsen jusqu'à disparition des vapeurs rutilantes; écraser le résidu et le mélanger le mieux possible avec 1 gramme de chlorure d'ammonium et 8 grammes de carbonate de chaux précipité pur, on chauffera et on continuera comme il a été dit pour le dosage des alcalis dans les matériaux réfractaires (voir § 600 et suivants).

713. Remarques. — I. Dans le cas présent, on n'aura pas à faire la séparation des alcalis, puisqu'on ne trouve que du sodium dans le métal examiné.

714. — II. Déduire, s'il y a lieu, la quantité de sodium trouvée en faisant l'essai à blanc des réactifs.

715. — III. Généralement le sodium existe en très faibles quantités dans

l'aluminium du commerce; le plus souvent la teneur est inférieure à 0,050 p. 100. Cependant M. MOISSAN cite plusieurs exemples dans lesquels la teneur de Na varie de 0,1 à 0,4 p. 100.

M. MOISSONNIER a examiné un échantillon contenant 4 p. 100 de Na.

716. Évaluation de la teneur d'azote. — M. Moissan a reconnu que l'hydrogène dégagé lors de la dissolution de l'aluminium dans la potasse à 10 p. 100 entraîne de l'ammoniaque. On met ce fait en évidence en faisant barbotter les gaz dans le réactif de Nessler. On obtient ainsi une coloration d'autant plus intense que la proportion de gaz ammoniac dégagée a été plus forte.

717. Nota. — M. OTIS HANDY fait observer que l'azote doit sûrement exister, dans l'aluminium, sous forme d'azoture. De sorte que la dissolution du métal dans la soude avec distillation subséquente fournira sans doute un bon procédé de dosage de l'azote. M. HANDY étudie cette question.

718. Dosage du titane. — On le dose comme dans le cas d'un alliage d'aluminium et de titane comme on le verra dans les pages suivantes.

719. Dosage du soufre. — Cet élément existe en très faible proportion. Pour le doser on dissout 5 grammes de métal dans l'eau régale de manière à oxyder le soufre qui est précipité, sous forme de sulfate de baryum, après la séparation de la silice¹.

720. Remarques. — I. Nous reproduisons ci-dessous l'analyse d'un échantillon d'aluminium de Pittsburgh étudié par M. MOISSAN :

Al.	98,82
Fe	0,27
Cu.	0,35
Si total	0,15
Na	0,10
C	0,41
Az.	traces
Ti.	traces
S	néant
	<hr/>
	100,10

¹ Nous avons fait quelques expériences en vue de rechercher si le soufre que peut contenir l'aluminium ne se dégagerait pas en partie sous forme de H²S quand on attaque le métal par HCl étendu, ainsi que cela se produit pour le fer.

Dans ce but, nous avons attaqué 1 gramme de métal par 30^{cc} HCl à $\frac{1}{2}$, dans une fiole conique assez grande dont l'ouverture était couverte avec une feuille de papier à filtrer imprégnée d'acétate de plomb. Obtenu très légère teinte brune correspondant à environ 0,005 p. 100 de soufre.

721. — II. M. MINET estime que, pour le classement provisoire des coulées d'aluminium, il suffit de doser Si et Fe. A cet effet, on dissout 1 gramme de métal dans l'acide chlorhydrique et on chauffe pour chasser l'excès d'acide. Le silicium graphitoïde reste comme résidu ; on le recueille sur filtre et on le pèse après calcination. Dans la liqueur filtrée on dose le fer par le permanganate. En présence d'une petite quantité de fer, le silicium existe surtout à l'état graphitoïde et le mode opératoire ci-dessus fournit des teneurs suffisamment approchées.

722. Exemples d'analyses d'aluminiums bruts, affinés ou alliés :

	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5	N° 6
Carbone	0,2000	0,1000	0,4450	0,4750	0,1600	0,0500
Silicium	0,4245	0,1463	0,0933	0,0280	0,0840	0,1979
Soufre	0,0068	0,0027	traces	0,0110	0,0220	0,0038
Phosphore	0,0220	0,0290	0,0007	0,0200	traces	0,0050
Antimoine	»	»	»	»	»	traces
Plomb	0,2040	0,0736	0,3074	0,1844	0,5028	0,6270
Cuivre	0,9385	0,4790	0,5710	0,5750	0,2719	0,9390
Fer	0,6840	0,5860	0,6840	0,6500	0,9260	1,2320
Chrome	»	»	0,5150	0,5836	»	0,3752
Sodium	0,1800	0,1400	0,1597	0,1600	0,1790	0,0200
Aluminium (p. dif) .	97,3382	98,4434	97,2239	97,3130	97,8543	96,5501
	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000

Résultats obtenus par M. F. JEAN (voir *Revue de Chimie industrielle*, janvier 1897, p. 5 à 8).

723. M. Jean décrit la méthode qu'il a employée. En principe, on attaque 10 grammes de métal par l'acide chlorhydrique, dans un ballon muni d'un tube de dégagement aboutissant à un tube à boule de WILL et WARRENTRAPF contenant de l'eau bromée qui retient, en les oxydant, le soufre, le phosphore et l'arsenic dégagés, en même temps que l'hydrogène, sous forme d'hydrogène sulfuré, phosphoré et arsénié. On dose ces trois éléments dans la solution bromée, en précipitant l'acide sulfurique par le chlorure de baryum ; l'arsenic sous forme de sulfure et le phosphore par la liqueur molybdique.

Le résidu laissé par l'acide est calciné (on obtient le carbone par différence), désagrégé avec les alcalis pour séparer la silice.

La solution acide contenant tous les métaux est traitée par l'hydrogène sulfuré qui sépare le plomb, le cuivre, etc. Ces métaux sont dosés par les moyens ordinaires.

Dans le filtrat des sulfures on recherche et dose s'il y a lieu, le fer, le chrome, le nickel, le zinc, le manganèse, l'aluminium, etc.

ALLIAGES D'ALUMINIUM

724. Malgré les avantages très réels que présente l'aluminium par suite de sa légèreté, de sa résistance à la rupture et à la corrosion et de son prix relativement peu élevé, l'usage de ce métal n'est pas encore très répandu. Par contre ses alliages, et principalement les bronzes d'aluminium sont fréquemment employés.

Nous examinerons ici l'analyse des alliages les plus importants que forme l'aluminium, avec les autres métaux, ainsi que les alliages proposés pour la soudure de l'aluminium, en donnant un certain nombre d'exemples de la composition de ces produits.

725. Alliages de fer. — Ces composés, connus sous le nom de ferro-aluminium, sont employés comme agents d'affinage dans la fabrication de la fonte moulée et des aciers fondus.

On fabrique aussi du ferro-silico-aluminium.

Nous ne parlerons pas ici de l'analyse de ces alliages, qui sera mieux à sa place dans le chapitre FER.

On se contentera de citer quelques exemples d'analyses.

726. Ferro-aluminium (d'après REGELSBERGER) :

	A	B	C
Fe	86,44	88,53	83,96
Al	12,45	8,02	13,12
C	0,55	1,44	0,65
Si	0,50	1,66	1,09
Mn.	»	0,43	0,92
	<u>99,94</u>	<u>100,08</u>	<u>99,74</u>

727. Ferro-silico-aluminium (d'après MINET) :

	A	B	C	D
Al.	95	90	80	70
Fe	5	8	10	15
Si.	0	2	10	15
	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100</u>

728. Alliages de cuivre. — Contenant de 3 à 30 p. 100 de cuivre, sans nickel, ni zinc.

Prendre 0^{sr},500 ou 1 gramme que l'on dissout dans 15 centimètres cubes de solution sodique à 35 p. 100, dans un vase de Bohême : en opérant à une douce température la dissolution est complète en quelques minutes, même si les perçures sont grossières. Étendre à 30 cen-

timètres cubes environ avec de l'eau chaude et filtrer sur un litre en papier très lâche, laver avec de l'eau chaude. Le résidu contenant la totalité du cuivre est dissous par 5 centimètres cubes d'acide nitrique étendu au demi et bouillant.

Après refroidissement, on sursature l'acide libre par le carbonate d'ammoniaque et on titre le cuivre au moyen de la liqueur de cyanure de potassium ou autrement.

Méthode applicable à l'analyse des alliages légers, contenant de 92 à 98 p. 100 Al et de 8 à 2 p. 100 Cu.

729. Remarques. — I. Généralement on fabrique un alliage à 20 p. 100 de cuivre qui sert à préparer les alliages faibles.

730. — II. M. MOISSAN recommande la méthode suivante pour l'analyse des alliages contenant plus de 6 p. 100 de cuivre :

Dissoudre 0^g,500 de métal dans l'acide nitrique exempt de chlore, étendre à 50 centimètres cubes et électrolyser la liqueur, comme on le dira avec tous les détails nécessaires au chapitre CUIVRE. En opérant à 60° C, il faut six heures, tandis que l'opération exige vingt-quatre heures quand le dépôt se fait à froid.

Cette méthode conviendra parfaitement pour l'analyse des bronzes d'aluminium.

731. — III. Les bronzes d'aluminium contiennent de 5 à 15 p. 100 d'aluminium. L'alliage à 10 p. 100 Al est le mieux défini ; c'est aussi le plus résistant.

Composition de bronzes d'aluminium fabriqués à HARTFORD (Connecticut). (*Journal of the Franklin Institute*, t. 131, p. 434 et suivantes.)

	A	B
Cu.	91,260	91,260
Al.	7,410	7,410
Si.	0,930	0,930
Fe.	0,220	0,301
Pb.	0,570	0,470
Ph.	0,056	0,025
Az.	0,042	trace
	<u>100,488</u>	<u>100,396</u>

732. — IV. M. REGELSBERGER a proposé de déterminer la teneur d'aluminium des bronzes d'aluminium d'après leur densité qui décroît à mesure que la proportion de Al augmente. Il a effectué un tracé graphique pour le bronze dont les teneurs d'aluminium varient de 5 à 16 p. 100 tandis que les densités sont comprises entre 8,4 et 7,0⁴.

733. Alliages de nickel. — On incorpore à l'aluminium 3 p. 100 de nickel, ce qui augmente de plusieurs kilogrammes par millimètre carré la résistance du premier métal à la rupture.

⁴ Voir *Moniteur Scientifique* du docteur QUESNEVILLE, janvier 1892.

Dissoudre 1 gramme de perçures dans la solution de soude comme ci-dessus, filtrer et dissoudre de même le résidu dans l'acide nitrique ; faire 250 centimètres cubes dont on prend 100 centimètres cubes = 0^{er},400 que l'on neutralise par l'ammoniaque, puis on acidifie avec HCl fort et on fait passer un courant de H²S pour précipiter le sulfure de cuivre qui peut être dosé s'il y a lieu.

Quant à la liqueur filtrée contenant Ni et Fe, on la fait bouillir pour chasser H²S, puis on peroxyde le fer, on ajoute un excès d'ammoniaque et on maintient [au voisinage de l'ébullition, sans l'atteindre, pendant quelques minutes. Filtrer, redissoudre et reprécipiter de même. Sur le filtre reste Fe²O³ que l'on pèse comme tel.

Dans une autre portion de la liqueur (100 centimètres cubes = 0,400) on ajoute un léger excès de soude à la solution bouillante ; on filtre et lave complètement le précipité d'oxydes de cuivre, de nickel, et de fer qui est ensuite pesé. Si du poids total on retranche l'oxyde de cuivre et l'oxyde de fer, on obtient l'oxyde de nickel, ce qui permet de calculer le nickel. $NiO \times 0,7871 = Ni^2$.

734. Alliages de manganèse. — Dissoudre 1 gramme de perçures dans 30 centimètres cubes HCl à 33 p. 100. Ajouter ensuite 25 centimètres cubes Az O³H et faire bouillir pour concentrer à 10 centimètres cubes. Ajouter de nouveau 5 centimètres cubes d'acide nitrique fort et incolore et faire bouillir. On précipite le manganèse sous forme de bioxyde hydraté par addition de chlorate de potasse dans la liqueur bouillante (méthode FORD WILLIAMS, etc.). L'oxyde de manganèse recueilli sur un filtre d'amiante est lavé complètement à l'eau puis introduit dans une quantité connue de solution acide de sel de Mohr qui dissout l'oxyde manganique, tandis qu'une quantité correspondante de fer se peroxyde, ce qui permet de calculer la teneur de manganèse.

735. Nota. — Il est infiniment plus simple de doser le manganèse par la méthode suivie pour le dosage de ce métal dans les produits sidérurgiques. C'est-à-dire, dissolution de l'alliage dans l'acide chlorhydrique à un tiers, peroxydation du fer par addition de chlorate de potasse, expulsion du chlore, addition d'un excès d'oxyde de zinc précipité et titration de Mn dans la liqueur au moyen du permanganate.

736. Alliages de chrome. — Dissoudre 1 gramme de métal dans l'acide chlorhydrique étendu, chasser la majeure partie de HCl par éva-

* Cette méthode donnée par M. OTIS HANDY est rapide, surtout quand le cuivre et le fer de l'alliage sont en très petite quantité. Néanmoins nous préférons employer la méthode par titrage du nickel au moyen du cyanure de potassium, qui sera décrite au chapitre *Nickel*.

poration avec 10 centimètres cubes SO^4H^2 fort, ajouter quelques décigrammes de permanganate en cristaux et faire bouillir pour oxyder le chrome. La liqueur filtrée est étendue, additionnée d'un excès de sel de Mohr qui réduit l'acide chromique, tandis qu'une quantité correspondante de fer se peroxyde, etc. (Voir *Dosage du chrome dans le fer chromé*, § 637).

737. Alliages de tungstène. — Dissoudre 1 gramme d'alliage dans 30 centimètres cubes HCl, à un tiers, ajouter 30 centimètres cubes AzO^3H fort et évaporer à sec. Reprendre par 30 centimètres cubes HCl fort, étendre à 100 centimètres cubes environ et faire bouillir pendant deux heures, afin d'insolubiliser WO^3 . Filtrer et laver parfaitement. Sur le filtre on a $\text{Si} + \text{SiO}^2 + \text{WO}^3$.

Fondre le résidu avec 1 gramme de carbonate sodique, reprendre par l'eau et l'acide sulfurique étendu, évaporer jusqu'à production de fumées, de façon à insolubiliser SiO^2 et WO^3 que l'on recueille sur un filtre. On a ainsi SiO^2 (du silicium total) et WO^3 que l'on pèse.

On volatilise SiO^2 dans une capsule de platine avec HFl et 2 à 3 gouttes d'acide sulfurique, il reste de l'acide tungstique $\text{WO}^3 \times 0,7935 = \text{W}$.

738. Nota. — Ce procédé permet de doser, en outre, sans aucun travail supplémentaire, le silicium. En effet : $(\text{WO}^3 + \text{SiO}^2) - \text{WO}^3 = \text{SiO}^2$.

739. Alliages de titane. — Traiter 2 grammes de matière par 50 centimètres cubes de solution de potasse à 10 p. 100. Diluer à 150 centimètres cubes, faire bouillir et filtrer aussi rapidement que possible laver et sécher le résidu qui est calciné et fondu dans un creuset de platine avec 10 grammes de bisulfate de potasse en agitant fréquemment la masse fondue. Reprendre⁴ par 200 centimètres cubes d'eau froide, filtrer et rejeter le résidu de silice après s'être assuré qu'il est complètement volatilisé par HFl. S'il reste un petit résidu, il est fondu avec 2 à 4 grammes de bisulfate, etc. Le filtrat contient l'acide titanique et le fer. On neutralise par l'ammoniaque, on acidifie ensuite légèrement avec SO^4H^2 à 25 p. 100, etc. (Voir *Dosage TiO^2 dans la bauxite*, § 688). $\text{TiO}^2 \times 0,6 = \text{Ti}$.

740. Alliages de zinc. — Dissoudre 1 gramme de l'alliage dans 15 centimètres cubes de la solution sodique à 33 p. 100. Filtrer et laver le résidu avec de l'eau bouillante. Le filtrat est soumis à un courant d'hy-

⁴ Il faut avoir soin de verser la matière fondue dans une capsule de platine de manière à obtenir une galette très plate, qui se dissout ensuite facilement dans l'eau.

drogène sulfuré qui précipite le zinc à l'état de sulfure. Laisser déposer, filtrer, dissoudre le sulfure de zinc dans l'acide chlorhydrique étendu, et précipiter par le carbonate de soude ; recueillir le carbonate de zinc sur un filtre, le laver, sécher, calciner avec les précautions d'usage et peser l'oxyde de zinc obtenu, $Zn\ O \times 0,8032 = Zn$.

On peut également titrer le zinc par le sulfure de sodium si l'on ne veut pas opérer gravimétriquement.

Composition de quelques alliages spéciaux et de diverses soudures pour l'aluminium.

741. Or de Nurnberg.

Cuivre.	90,0
Or.	2,5
Aluminium.	7,5
	<hr/>
	100,0

742. Tiers-argent.

Aluminium.	66,6
Argent.	33,4
	<hr/>
	100,0

743. Minargent.

Cuivre.	56,5
Nickel.	39,5
Antimoine.	2,8
Aluminium	1,2
	<hr/>
	100,0

744. Soudures, d'après M. MINET :

1° Argent	1 partie.
Aluminium	2 parties.
2° Étain	85 à 95 p. 100.
Bismuth.	15 à 5 —
3° Étain	29 parties.
Bismuth.	1 partie.
4° Étain	90 p. 100.
Bismuth.	5 —
Aluminium	5 —
5° Zinc.	80 à 94 p. 100.
Aluminium	20 à 6 —

745. Remarque. — La composition des alliages, dans lesquels l'aluminium peut entrer suivant une proportion plus ou moins importante, varie à l'infini. Nous avons donné d'après M. HANDY, et suivant nos propres observations,

quelques procédés d'analyse des principaux de ces alliages. Il est facile, somme toute, avec un peu de réflexion, de combiner un mode opératoire simple et suffisamment précis pour déterminer la composition des divers alliages dont l'aluminium fait partie intégrante; c'est le petit travail que devra s'imposer l'analyste quand il se trouvera en présence d'un alliage nouveau dont il aura déterminé les éléments constituants par un essai qualitatif préalable.

Méthodes rapides pour l'essai des ustensiles en aluminium¹.

746. Le métal employé est l'aluminium pur ou allié au cuivre. Dans le premier cas, le métal doit contenir 99,5 p. 100 d'aluminium avec une tolérance de 0,5 p. 100 en moins; c'est-à-dire qu'il peut contenir de 99 à 99,5 p. 100 Al.

Dans le second cas, la proportion du cuivre doit être comprise entre 2 et 3 p. 100. Les ustensiles ne doivent pas subir de décapages à la soude.

Après avoir étudié l'action sur ces aluminiums, à froid et à chaud, de l'acide chlorhydrique, à des degrés de dilution allant de 1 centimètre à 25 centimètres cubes d'acide pour 100 centimètres cubes d'eau, l'auteur a adopté la marche suivante :

747. *Aluminium seul.* — On met dans une fiole 0^{gr},500 du métal coupé en menus morceaux, on ajoute 50 centimètres cubes d'eau distillée et 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur. L'action ne tarde pas à se manifester et à s'affirmer de plus en plus à mesure que la liqueur s'échauffe. Dès que le dégagement de gaz commence à se ralentir, on porte la fiole à l'étuve à une température inférieure à 100° et on ne la retire que lorsque tout dégagement a cessé. Dans ces conditions, le silicium, le carbone et le cuivre ne sont pas dissous; ils sont recueillis sur filtre, lavés et pesés après calcination.

Pour doser le fer, on ajoute à la moitié de la liqueur filtrée, comprenant les eaux de lavages, un excès de potasse à 10 p. 100, suffisant pour dissoudre l'alumine, et on laisse à l'étuve pendant une demi-heure. On recueille, sur un petit filtre sans plis, le dépôt rouge qui s'est rassemblé au fond du vase; on le lave avec de l'eau distillée chaude, on verse sur le filtre quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur à 5 p. 100, de façon à dissoudre entièrement le contenu. On recueille à part la liqueur acide qui a traversé le filtre, puis, comme précédemment, on ajoute un excès de potasse; on met à l'étuve et, lorsque le dépôt d'oxyde de fer, ainsi privé d'alumine, s'est bien rassemblé, on le sépare par le filtre, on lave pour enlever toutes traces de potasse et l'on pèse, après calcination dans une capsule de platine.

Dans l'autre moitié de la liqueur primitive, on dose à la fois l'aluminium et le fer, suivant les indications classiques, en ajoutant, à chaud, un léger excès d'ammoniaque pure. En retranchant du poids trouvé le poids de l'oxyde de fer obtenu plus haut, on a le poids de l'alumine seule, et, par le calcul, la proportion d'aluminium pur.

¹ Par M. BALLAND, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 8 juin 1897.

L'industrie française livre actuellement des aluminiums qui se dissolvent presque entièrement à froid dans l'acide chlorhydrique à 20 p. 100, ne laissant même souvent qu'un très léger dépôt noir, à peine appréciable à la balance.

Le silicium, le carbone et le cuivre, ont, à peu près disparu. Le fer, qu'il y a non moins d'intérêt à voir disparaître, a beaucoup diminué ; mais les progrès ont été moins marqués que pour le silicium. On trouve généralement dans les environs de 0,5 p. 100 de fer.

748. Aluminium allié au cuivre. — On met dans deux fioles d'attaque 0 gr. 500 du métal coupé en morceaux ; on ajoute 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur. L'attaque se produit plus rapidement qu'avec l'aluminium seul. Quand le dégagement de gaz commence à se ralentir, on porte les fioles à l'étau à une température inférieure à 100° et on les retire quand on ne voit plus de bulles gazeuses.

Les opérations durent moins d'une heure. Le cuivre reste absolument intact sous forme d'un amas rougeâtre, spongieux. On verse sur un filtre sans plis le contenu de l'une des fioles ; on lave le dépôt à l'eau distillée chaude, on calcine et l'on pèse. Dans la liqueur filtrée on dose comme ci-dessus le fer et l'aluminium.

L'autre fiole permet de s'assurer s'il y a du silicium et du carbone. A cet effet, on ajoute 25 à 30 gouttes d'acide nitrique pur et on chauffe modérément à feu nu.

En quelques minutes, tout le cuivre disparaît et il ne reste que le silicium et du carbone que l'on peut recueillir sur filtre et peser après lavage et calcination.

749. Nota. — M. MOISSAN a présenté à l'Académie des Sciences (2 août 1897) quelques objections à la méthode préconisée par M. BALLAND. De plus M. MOISSAN a cité les analyses reproduites ci-dessous et qui montrent le degré de pureté que peut atteindre l'aluminium commercial.

	1	2	3
Aluminium	99,21	99,40	99,61
Fer	0,54	0,51	0,41
Silicium	0,66	0,05	0,11
Sodium	0,02	0,02	0,00
Cuivre	traces	traces	traces

CHAPITRE II

ANTIMOINE

SOMMAIRE

Minerais. — Nomenclature. — Analyse. — 1° Voie sèche. — 2° Voie humide.
Produits intermédiaires et métal fini. — Analyse de l'antimoine métallique et des principaux alliages.

MINERAIS

750. Nomenclature. — Les minerais traités pour l'antimoine sont :
La stibine, qui est un sulfure d'antimoine ;
L'exitèle qui est un oxyde d'antimoine.

Analyse des minerais.

A. — Stibine.

751. 1° Voie sèche. — On emploie encore fréquemment les essais par voie sèche pour déterminer la valeur des minerais d'antimoine. Ces essais ne donnent que des résultats approximatifs à cause de la volatilité et de l'oxydabilité de l'antimoine dans les conditions des expériences.

On peut se proposer de rechercher :

- A. La proportion de sulfure ;
- B. La teneur d'antimoine.

A. — DÉTERMINATION DE LA PROPORTION DE SULFURE

752. Principe. — Chauffer le minerai jusqu'à la fusion du sulfure que l'on sépare par liqutation ; on peut opérer de deux façons.

753. a. Chauffer 500 grammes de minerai dans une petite boîte en tôle ressemblant à une pelle dont les bords seraient relevés sauf en un coin. On tient la boîte inclinée et on place sous le coin inférieur laissé

ouvert une lingotière quelconque. Le sulfure fond et s'écoule dans la lingotière. Après refroidissement on pèse le lingot ainsi obtenu.

754. β . Chauffer 500 grammes de minerai dans un creuset de terre, dont le fond est percé, emboîté dans un second creuset. On dispose les deux creusets dans un petit foyer, en ayant soin de ne chauffer que le creuset supérieur. La stibine fond et coule dans le creuset inférieur d'où l'on retire le culot pour le peser.

Sachant que le sulfure d'antimoine naturel (stibine) contient 71,7 p. 100 de Sb on calcule facilement la proportion de Sb que renferme le minerai.

B. — DÉTERMINATION DIRECTE DE LA TENEUR D'ANTIMOINE

755. Les méthodes employées sont au nombre de deux, basées : l'une (α) sur la réduction du minerai par le cyanure de potassium, l'autre (β) sur la précipitation de l'antimoine au moyen du fer.

756. α . Chauffer 50 grammes de minerai avec 200 grammes environ de cyanure de potassium dans un creuset de terre au four à vent. Opérer à température aussi basse que possible à cause de la tendance de l'antimoine à se volatiliser. On obtient de la sorte un culot d'antimoine métallique qui est pesé.

757. *Nota.* — On peut également opérer sur une petite quantité de minerai : 2 à 5 grammes, que l'on fond au four à moufle avec 10 à 20 grammes de cyanure dans un petit creuset de porcelaine couvert ; l'opération terminée, on dissout dans l'eau la scorie et on obtient un bouton très net d'antimoine.

758. β . Mélanger le minerai avec du carbonate de soude, du charbon et de la limaille de fer, verser le tout dans un creuset de terre et chauffer. Lorsque la désulfuration du minerai est accomplie, on chauffe un peu plus fort pour rassembler le culot d'antimoine.

Le fer en excès se combinant avec l'antimoine, il est préférable d'en ajouter une quantité un peu insuffisante et d'achever la réduction par une addition supplémentaire de flux. On peut remplacer le fer par les battitures qui sont de l'oxyde magnétique de fer.

Exemple de charge.

Sulfure d'antimoine	100 grammes
Na ⁺ CO ³	100 —
Fe ² O ⁴	35 —
C	15 —

759. Nota. — *Essai industriel de précipitation* (d'après M. BEDFORD M^c NEILL). Dans un grand creuset préalablement chauffé on ajoute 18 à 20 kilogrammes de minerai en morceaux de la grosseur maxima d'une noix, puis 0^{kg},5 à 1^{kg},500 de sel, pour faciliter la séparation du sulfure de fer et la fusion de la gangue, et ensuite 9 à 11 kilos de rognures de fer blanc agglomérées en une galette. On chauffe pour fondre le tout. Après une heure un quart à une heure et demie, la masse est en fusion tranquille, on retire du feu et on verse dans un moule conique. Le régule d'antimoine se rassemble à la partie inférieure. Après refroidissement, on démoule et on pèse le culot de régule.

Le rendement et la nature du métal permettent à l'industriel de se faire une idée assez juste de la valeur du lot ainsi essayé.

760. Remarque. — Les procédés par voie sèche donnent généralement des résultats qui sont trop faibles de 8 p. 100 quand il s'agit de minerais riches. Avec les minerais pauvres, M. CARNOT a reconnu que les pertes atteignent parfois 20 et même 30 p. 100 de la *teneur véritable*.

761. 2^o Voie humide. — La mise en œuvre des méthodes suivies exige beaucoup plus de temps que par la voie sèche ; mais les résultats obtenus sont satisfaisants.

1^o DOSAGE DE L'ANTIMOINE SEUL

762. L'antimoine peut être dosé par des procédés gravimétriques ou volumétriques. Le métal est pesé à l'état métallique (α), ou sous forme d'oxyde (β). Il est titré volumétriquement (γ). Nous indiquerons aussi plusieurs procédés rapides, basés sur des principes différents applicables aux minerais sulfurés purs.

763. α . Procédé indiqué par M. Carnot. — Prendre 2 à 5 grammes de minerai, suivant sa teneur présumée, de manière à obtenir environ 1 gramme d'antimoine métallique. On l'attaque dans une petite fiole en forme de poire au moyen de 50 à 60 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort, en chauffant doucement au bain de sable sans atteindre l'ébullition afin d'éviter les pertes par entraînement.

Quand l'acide paraît épuisé on le décante en le faisant tomber sur un petit filtre ; on le remplace par une nouvelle quantité d'acide fort et on continue à chauffer. On renouvelle ces opérations jusqu'à ce que le sulfure soit entièrement dissous ; finalement on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique et on procède à la filtration pour recueillir la gangue qui est lavée à l'eau acidulée par HCl.

Les liquides décantés sont réunis et étendus de leur volume d'eau. On les porte à la température de 80 à 90° C, et on y plonge une lame

d'étain. La précipitation commence aussitôt ; elle est complète au bout de une heure et demie pour 1 gramme de Sb.

On lave le métal précipité par décantation en ajoutant de l'acide chlorhydrique étendu afin d'enlever les sels d'étain. Puis on fait tomber le métal sur un double filtre taré. On lave encore avec de l'eau chaude, puis avec un peu d'alcool et on dessèche à 100° C. On obtient Sb par la différence de poids des deux filtres équilibrés.

Il n'y a pas à craindre de perte ni d'oxydation.

764. Remarques. — I. Le degré d'approximation est 0,010 Sb, ce qui correspond à un écart de 0,5 à 0,2 de la teneur du métal suivant que l'on a opéré sur 2 ou 5 grammes de minerai.

765. — II. *Application du procédé aux minerais qui contiennent du fer ou du plomb, etc.*

La présence du fer, quelle que soit la forme sous laquelle il existe dans le minerai, ne gêne en rien l'analyse ; le métal n'est pas précipité par la lame d'étain. Il en est de même pour le zinc. Le plomb est partiellement précipité avec Sb sur la lame d'étain. On opère comme si Pb n'existait pas, puis on traite la poudre métallique vers 50 à 60° par une solution de sulfure jaune de sodium qui dissout Sb et l'on a le plomb à l'état de sulfure. Ce dernier est recueilli, il contient 86 p. 100 de son poids de Pb que l'on retranche du précipité total Sb + Pb. On obtient de la sorte l'antimoine seul.

766. Nota. — Comme vérification il sera toujours utile de s'assurer que l'antimoine métallique est complètement soluble dans le polysulfure de sodium préparé en faisant bouillir le monosulfure avec de la fleur de soufre.

767. β. Prendre (d'après BECKER) :

Minerai	1 partie.
Carbonate de soude	3 parties.
Soufre	3 —

On mélange le tout dans un creuset de porcelaine, puis on chauffe progressivement jusqu'à la fusion que l'on maintient pendant quelque temps, ensuite on reprend par l'eau et on obtient une liqueur jaune qui contient tout l'antimoine sous forme de sulfure. On filtre, s'il y a lieu, et on acidifie avec HCl; le sulfure d'antimoine se sépare, il est filtré sur un double filtre taré, puis desséché et pesé. On en prend une partie aliquote qui est calcinée, humectée avec de l'acide nitrique et calcinée de nouveau. On obtient de la sorte le composé Sb^2O^3 qui contient 79,21 p. 100 de Sb.

768. Nota. — I. Si le minerai contenait de l'arsenic, celui-ci se précipitant

aussi à l'état de sulfure, on en débarrasserait le sulfure précipité par digestion prolongée avec du carbonate d'ammoniaque.

769. — II. On peut aussi faire tomber tout le sulfure humide dans une capsule de porcelaine, ajouter de l'acide nitrique fumant, chauffer au bain-marie pour oxyder Sb^2S^3 et finalement évaporer à sec, calciner et peser Sb^2O^3 .

769 bis. — III. On peut prendre une partie aliquote du précipité de sulfure d'antimoine mélangé de soufre, chauffer au rouge sombre, dans un courant d'acide carbonique desséché. On obtient ainsi Sb^2S^3 que l'on pèse. C'est le meilleur procédé gravimétrique.

770. Procédé volumétrique par le permanganate de potasse. — Au lieu de calciner une partie du sulfure d'antimoine on peut doser le métal volumétriquement par le procédé suivant.

771. Principe. — La méthode est basée sur la transformation de l'oxyde d'antimoine en acide antimonique. La réaction finale est nette pourvu que le degré de concentration de la liqueur en HCl soit observé. Il faut pour l'appliquer :

1° Une dissolution de permanganate de potasse contenant $1^{\text{sr}},5$ de ce sel par litre ;

2° Une solution d'émétique pour déterminer le titre du permanganate. Cette solution contiendra 5 grammes d'émétique pur par litre. L'émétique contenant 43,70 p. 100 de Sb^2O^3 . 1 centimètre cube de la solution d'émétique vaudra 0,0018255 Sb.

L'émétique sera dissous dans l'eau. On ajoutera 100 centimètres cubes HCl pur, de densité 1,19 et 5 centimètres cubes de bichlorure de mercure pour se trouver dans les mêmes conditions qu'à l'essai. On complète à 1 litre avec de l'eau.

772. Titration du permanganate. — 50 centimètres cubes de la solution d'émétique, correspondant à $0^{\text{sr}},091275$ Sb, sont versés dans un verre. On fait couler le permanganate jusqu'à coloration rose ; mais il faut s'arrêter aussitôt qu'une goutte fait virer la liqueur. Il est inutile de chercher à colorer plus ou moins la liqueur, car la couleur disparaît ; elle ne persiste pas.

Pour obtenir cette coloration dans 50 centimètres cubes d'émétique, il a fallu, par exemple, $32^{\text{cc}},8$ de caméléon.

$$1 \text{ centimètre cube caméléon} = \frac{0,091275}{32,8} = 0,002782 \text{ Sb}$$

Pratique de l'essai. — Le sulfure d'antimoine obtenu est filtré et lavé. On met le filtre et son contenu dans un verre. Il ne faut pas y

ajouter d'eau, car la dissolution du sulfure dans HCl se ferait incomplètement. On ajoute 100 centimètres cubes HCl pur (densité $\approx 1,19$). Tout se dissout à une douce chaleur sauf le papier du filtre. On ajoute 2 grammes d'acide tartrique en poudre, 5 centimètres cubes d'une solution saturée de bichlorure de mercure dans HCl et un peu d'eau. Le bichlorure de mercure forme avec H₂S dissous un précipité jaune (sulfure de mercure). On filtre. On étend à 1 litre. On laisse refroidir. On prend 50 centimètres cubes de cette liqueur pour le titrage.

Il faut avoir soin de s'arrêter à la première goutte qui produit un changement de coloration. Les résultats obtenus sont satisfaisants.

773. Dosage volumétrique par l'iode. — (Procédé Moun). Fondre 1 gramme de minerai mélangé à 2 grammes de carbonate de sodium et 2 grammes de soufre en fleurs. Opérer dans un petit creuset de porcelaine muni de son couvercle. Chauffer très doucement au début. Laisser refroidir, mettre le creuset dans une capsule de porcelaine recouverte d'un entonnoir, verser 10 centimètres cubes d'eau et 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort, afin de décomposer les sulfosels et de dissoudre le sulfure d'antimoine formé. Chauffer au-dessous de 100°C, jusqu'à disparition complète d'hydrogène sulfuré. Ajouter 10 grammes de tartrate acide de potassium, faire tomber dans un ballon jaugé de 500 centimètres cubes, laisser refroidir, parfaire le volume, filtrer.

Prélever 200 centimètres cubes de liquide correspondant à 0^{gr},400 de minerai, verser dans un vase à précipiter de 1 litre, neutraliser par le bicarbonate de soude, dont on ajoute un excès de 20 centimètres cubes de solution saturée à froid. Ajouter 4 à 5 centimètres cubes d'empois d'amidon et, à l'aide d'une burette, verser une solution d'iode de titre connu, jusqu'à coloration bleue persistante.

Déterminer le titre de la liqueur d'iode en opérant, dans les mêmes conditions que pour un essai, sur un poids connu d'antimoine.

774. Dosage volumétrique par le chlorure stanneux. — Le sulfure d'antimoine est dissous dans l'acide chlorhydrique fort (50 centimètres cubes) et additionné de chlorate de potasse pour oxyder le soufre et peroxyder l'antimoine. Chauffer jusqu'à disparition complète du chlore. Ajouter 5 centimètres cubes, exactement mesurés, de perchlorure de fer, 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort et porter à l'ébullition. Dans le liquide bouillant, faire tomber, à l'aide d'une burette, du chlorure stanneux jusqu'à disparition de la teinte jaune du chlorure ferrique qui se réduit en dernier lieu.

Retrancher du nombre de centimètres cubes de SnCl² trouvé, celui

correspondant aux 5 centimètres cubes de FeCl_3 pour avoir le chlorure stanneux employé à la réduction du chlorure antimonique.

Détermination du titre de la liqueur de chlorure stanneux. — Attaquer, dans une fiole poire, 0^{gr},500 d'antimoine métallique en poudre, par 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort. Ajouter 1 gramme de chlorate de potasse et 5 centimètres cubes de Fe Cl_3 . Chauffer pour chasser tout le chlore. Verser 20 centimètres cubes de HCl fort, porter à l'ébullition et titrer par le chlorure stanneux jusqu'à disparition de la teinte jaune.

Retrancher le chlorure stanneux correspondant au fer ajouté.

Détermination de la quantité de chlorure stanneux correspondant au perchlorure de fer ajouté. — Prélever 5 centimètres cubes de perchlorure de fer (solution à 10 grammes de fer par litre), ajouter 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort, porter à l'ébullition et titrer par le chlorure stanneux jusqu'à complète décoloration.

775. Dosage électrolytique de l'antimoine (D'après HOLLARD et BERTHAUX). — L'antimoine à l'état de sulfure rendu légèrement alcalin par addition de soude, est dissous dans un mélange de 200 centimètres cubes de sulfhydrate de sodium (densité : 1,220 à 1,225) et 40 centimètres cubes de solution de cyanure de potassium à 20 p. 100.

On électrolyse ce volume de 240 centimètres cubes avec un courant de 0,4 ampère. On lave la cathode à grande eau pour enlever toutes traces de sulfures, puis à l'eau distillée, ensuite à l'alcool. On sèche et on pèse.

Le sulfhydrate de sodium doit être préparé par saturation d'une solution de soude de densité 1,3, par l'hydrogène sulfuré. Porter à l'ébullition, filtrer. Le liquide froid est dilué avec de l'eau distillée jusqu'à ce qu'il ait une densité comprise entre 1,220 et 1,225. Conserver à l'abri de la lumière, dans de petits flacons bien bouchés.

776. Analyse rapide du sulfure d'antimoine (d'après M. TERREIL).

Le minerai est réduit en poudre fine, et on en traite un poids connu par une dissolution de sulfure de sodium que l'on chauffe jusqu'à ébullition.

Tout le sulfure d'antimoine se dissout rapidement ; on filtre, on lave le résidu insoluble, on le sèche, on le pèse et la différence indique la quantité de sulfure entrée en dissolution.

Comme contrôle on peut acidifier la solution de sulfure et précipiter Sb_2S_3 , etc.

Nota. — $\text{Sb}_2\text{S}_3 \times 0,717 = \text{Sb}$.

Analyse complète de la stibine (Sb³S³).

777. La stibine peut contenir (outre Sb et S) du plomb, du fer, de l'arsenic et de la gangue.

Dans un ballon attaquer 2^{gr},5 de minerai en poudre fine, et 5 grammes de chlorate de potasse, par HCl fort, à froid. Chauffer ensuite au bain de sable jusqu'à dissolution complète. Ajouter une solution concentrée d'acide tartrique et étendre d'eau. Filtrer la gangue.

Le filtrat est porté au volume de 250 centimètres cubes dans un ballon jaugé. Prendre 100 centimètres cubes, étendre et chauffer à 70°C. Faire passer H²S. Filtrer et, dans la liqueur, doser Fe, Cao, Mgo.

Le précipité de sulfures est traité à chaud par K²S pour dissoudre Sb³S³. Étendre, filtrer, laver. La liqueur filtrée est précipité par HCl étendu. Recueillir le sulfure d'antimoine que l'on dose gravimétriquement ou volumétriquement.

Le précipité de sulfures insolubles dans K²S (PbS et CuS) est dissous dans AzO³H et on y dose Pb et Cu par les moyens ordinaires.

778. *Arsenic.* — Attaquer 2^{gr},500 de minerai, dans un vase de Bohême, par 40 centimètres cubes d'acide azotique fort ; ajouter 30 centimètres cubes d'acide sulfurique (1 : 1) ; évaporer à fumées d'acide sulfurique. Laisser refroidir, ajouter 80 centimètres cubes d'eau froide. Chauffer pour dissoudre tout ce qui est soluble. Faire tomber dans un ballon jaugé de 125 centimètres cubes ; parfaire le volume, filtrer. Prélever 100 centimètres cubes que l'on distille en présence d'acide chlorhydrique et de chlorure ferreux, en recevant le chlorure arsénieux dans quelques centimètres cubes d'eau. Ne pas chauffer au-dessus de 100 à 105°C afin d'éviter que l'antimoine distille en même temps que l'arsenic. Précipiter l'arsenic dans le distillat, par addition d'une pincée de sulfure de zinc. Recueillir le sulfure d'arsenic que l'on pèse.

779. *Soufre.* — Pour le dosage du soufre on fera une fusion de 0^{gr},625 de minerai mélangé à 3 grammes de carbonate de sodium et 3 grammes de peroxyde de sodium. Opérer dans une capsule de nickel. Reprendre par l'eau, faire 250 centimètres cubes. Filtrer, prélever 200 centimètres cubes, correspondant à 0^{gr},500 de minerai, acidifier par HCl, porter à l'ébullition et précipiter par le chlorure de baryum. Recueillir le sulfate de baryte et peser.

Analyse de l'antimoine métallique.

780. Ce métal contient souvent du soufre, du fer, du plomb, du cuivre et de l'arsenic ; mais comme il n'est pas employé seul à l'état métallique, la présence de ces impuretés, surtout quand elles existent en proportions très faibles, ne présente pas un grand intérêt pratique. Exception est faite à l'égard de l'arsenic dont une proportion de 1 p. 100 rend le métal invendable.

L'arsenic se dose par distillation en opérant comme il a été dit pour le dosage de cet élément dans la stibine.

781. *Dosage de l'or et de l'argent dans l'antimoine métallique.* (D'après M. E. SMITH.)

782. *Principe.* — Oxyder la majeure partie de l'antimoine par la litharge et coupeller le culot de plomb qui résulte du traitement.

783. *Mode opératoire — Première méthode.* — Broyer le métal dont on prend 30 grammes que l'on mélange parfaitement avec 200 grammes de litharge. Chauffer dans un creuset de terre, jusqu'à fusion tranquille. Refroidir et peser le culot de Pb malléable (quoique encore un peu dur). Scorifier d'abord pour diminuer la quantité de plomb et coupeller ensuite ; le bouton de retour est pesé, on le soumet au *départ* et on obtient ainsi l'or et l'argent. Il ne faut pas oublier de tenir compte des métaux précieux que peut renfermer la litharge.

784. *Deuxième méthode.* — Une partie de la litharge est remplacée par le nitre. On prend :

Antimoine	30 grammes.
Litharge	65 —
Nitre	13 —
Carbonate de soude	13 —

Fondre au rouge sombre pendant quinze minutes. Le culot malléable pesant environ 65 grammes est coupellé directement.

Sur huit échantillons d'antimoine du commerce, M. SMITH a trouvé de 0 à 54 grammes d'or à la tonne et de 8 à 54 grammes d'argent à la tonne.

Alliages.

785. Les alliages que forme l'antimoine avec l'étain, le plomb, etc., seront examinés aux chapitres réservés à ces derniers métaux.

CHAPITRE III

ARGENT

SOMMAIRE

Minerais. — Nomenclature. — Essais et analyse : 1° par la voie sèche. — Concentration (par scorification ou par fusion). — Coupellation : 2° par la voie humide. **Produits finis.** — Métal et alliages. — Produits intermédiaires et résiduaires. — Plomb d'œuvre. — Mattes. — Speiss. — Scories. — Fumées. — Cadmies. — Essais par la coupellation et par la voie humide.

MINERAIS

786. On peut les diviser en plusieurs catégories, comme suit, d'après M. KNAB :

787. 1° *Minerais courants et riches.*

a. *Argent natif* en cristaux ou en filaments.

b. *Sulfure d'argent cristallisé ou argyrose.* — A l'état de pureté il contient :

Argent	87
Soufre	13
	<hr/>
	100

c. *Chlorure d'argent.* — On le trouve dans le *chapeau de fer* ou gangue ferrugineuse accompagnant les gisements de minerais d'argent.

788. 2° *Minerais relativement rares.*

Amalgame d'argent, antimoniure d'argent, arseniure d'argent.

789. 3° *Minerais accessoires.*

a. *Minerais de plomb.* — Galènes argentifères contenant plus de 20 p. 100 de Pb et de 100 à 500 grammes d'argent à la tonne.

b. *Minerais de cuivre.* — Pyrites cuivreuses contenant plus de 1 p. 100 de cuivre et environ 500 grammes d'argent à la tonne.

c. *Minerais de zinc*. — Blendes argentifères contenant 25 à 30 p. 100 de zinc et 1 à 2 kilogrammes d'argent à la tonne.

d. *Minerais de soufre*. — Pyrites argentifères contenant plus de 25 p. 100 de soufre et des quantités très variables d'argent.

e. *Minerais complexes*. — Cuivre gris, contenant des sulfures et des antimoniures de Pb, de Cu, Zn, etc. ; souvent très riches en argent.

f. *Produits et résidus industriels divers*. — Plomb d'œuvre, mattes, speiss, cendres d'orfèvres, résidus photographiques.

Essais des minerais d'argent et des produits argentifères divers.

790. *Avant-propos*. — La question des essais des minerais d'argent et des produits argentifères est aussi variée que le traitement métallurgique de ces minerais. Néanmoins nous donnerons une méthode générale qui servira de ligne de conduite et qu'il suffira de modifier, suivant les divers cas particuliers qui pourront se présenter.

Pour l'argent, la voie sèche est encore employée le plus souvent ; aussi sera-t-elle décrite avec tous les détails qu'elle comporte. Nous indiquerons aussi la voie humide, bien qu'elle soit suivie de préférence pour les essais des lingots d'argent et des alliages argentifères.

Essais des minerais d'argent par la voie sèche.

791. *Principe de la méthode*. — On détermine la teneur d'argent dans les minerais en concentrant le métal précieux dans un culot de plomb et soumettant ce dernier à la coupellation par laquelle le plomb est oxydé et absorbé par la coupelle, tandis que l'argent reste inaltéré sous forme d'un bouton brillant que l'on pèse.

L'essai comprend deux opérations principales :

1° La concentration de l'argent dans un culot de plomb. Celle-ci peut se faire de deux façons :

- A. Par fusion dans un creuset avec les fondants convenables ;
- B. Par scorification.

2° La coupellation de l'alliage plombo-argentifère.

CONCENTRATION

A. — Fusion au creuset de terre.

792. Classification des minerais en vue des essais. — Suivant leur nature et la manière dont ils se comportent par fusion avec la litharge, les minerais d'argent sont divisés en trois classes :

793. Première classe. — Minerais qui, par fusion avec un excès de litharge, ne produisent pas de bouton métallique, ou en fournissent un dont le poids est inférieur au poids de minerai traité.

794. Deuxième classe. — Minerais qui fournissent un bouton de poids à peu près égal à celui du minerai.

795. Troisième classe. — Minerais qui fournissent un bouton de poids plus fort que celui du minerai.

Pour déterminer à quelle classe appartient le minerai, il est nécessaire de procéder à un *essai préliminaire*, qui est pratiqué comme suit :

796. Essai préliminaire. — Mélanger intimement 2 grammes de minerai finement pulvérisé avec 50 grammes de litharge, verser dans un creuset que le mélange doit remplir à peu près à moitié ; placer le creuset dans un four à vent et chauffer aussi rapidement que possible jusqu'à fusion tranquille en évitant l'action réductrice des gaz du foyer sur la litharge ; retirer alors le creuset, le laisser refroidir et le casser pour extraire le petit bouton qui est pesé. On peut aussi couler la masse fondue, métal et scorie, dans un petit moule métallique ou lingotière (voir fig. 133).

Le minerai appartient :

A la première classe s'il n'y a pas de bouton ou si celui-ci pèse moins de 2 grammes :

A la deuxième classe si le bouton pèse environ 2 grammes ;

A la troisième classe si le bouton pèse plus de 2 grammes.

Pour la fusion, un poids de minerai de 20 grammes est très convenable, de même qu'un culot de Pb de 20 grammes se prête bien à la coupellation.

Par conséquent, si le minerai appartient à la deuxième classe, on en prend 20 grammes que l'on fondra avec la litharge et les fondants nécessaires.

S'il appartient à la première classe, il faut ajouter un agent réducteur

(tartre) de façon à obtenir un culot de 20 grammes ; tandis que, s'il appartient à la troisième classe, il faudra ajouter un agent oxydant (nitre) pour contrebalancer l'action trop réductrice du minerai lui-même et ramener à 20 grammes le poids du culot de Pb.

Opérations préliminaires.

797. A. Détermination du pouvoir réducteur du tartre. — Mélanger 2 grammes de tartre avec 50 grammes de litharge et 20 grammes de carbonate de soude ; mettre le tout dans un creuset de terre avec une couverture de 20 grammes de sel commun et placer le creuset dans le four à vent ; chauffer rapidement et lorsque la masse est en fusion tranquille, retirer le creuset qui est cassé après refroidissement. On pèse le bouton dont le poids divisé par 2 indique la faculté réductrice de 1 gramme de tartre.

798. B. Détermination du pouvoir oxydant du nitre. — Peser 2 grammes de nitre, 50 grammes de litharge, 5 grammes de tartre, 20 grammes de carbonate de soude, mélanger le tout et verser dans un creuset de terre avec 20 grammes de sel marin comme couverture ; fondre et retirer lorsque la masse est en fusion tranquille, casser le creuset et peser le culot de plomb. On calcule le poids que 5 grammes de tartre réduiraient, on en retranche le poids du bouton obtenu ; la différence divisée par 2 représente le poids du plomb oxydé par 1 gramme de nitre. Ceci n'est que la constatation du fait de l'expérience. En réalité, le nitre n'oxyde pas le plomb formé, mais il agit sur les sulfures et les transforme en sulfates, qui sont alors sans aucune action réductrice sur la litharge.

799. C. Détermination de la quantité d'argent que contient la litharge. — Mélanger et fondre au creuset de terre 100 grammes de litharge, de 10 à 20 grammes de borax et 2 grammes de tartre. Le culot de plomb obtenu est coupé comme on le verra un peu plus loin.

Essais des minerais de la première classe.

800. Calculer tout d'abord, d'après les résultats de l'essai préliminaire, la quantité de tartre, à ajouter pour obtenir un culot de plomb de 20 grammes ou culot type.

Supposons, par exemple, que l'essai préliminaire sur 2 grammes ait donné un bouton de 1^{er},500 ; par conséquent 20 grammes de minerai fournissent un culot de 15 grammes. c'est-à-dire pesant 5 grammes de

moins que le type. Or, on a reconnu par l'essai préalable du tartre que 1 gramme de cet agent réducteur produit 5 grammes de plomb ; il faudra donc ajouter à la charge 1 gramme de tartre, et la charge sera composée comme suit :

Minerai	20 grammes.
Litharge.	100 —
Na ² CO ³	20 —
Tartre.	1 —

801. Nota. — Les poids de minerai, de litharge et de carbonate de soude sont les mêmes, quelle que soit la classe des minerais essayés.

802. Marche de l'essai. — Les matières bien mélangées sont versées dans un creuset de terre qui ne doit pas être rempli plus qu'à moitié.

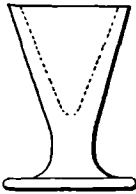


Fig. 133.
Moule conique en fonte.
Environ 1/4 grandeur.

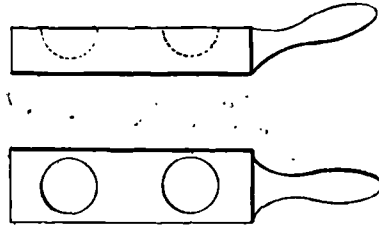


Fig. 134.
Moule hémisphérique en fonte.
Environ 1/6 grandeur.

Comme couverture on met 20 grammes de sel marin et 20 grammes de borax, puis on couvre le creuset et on introduit dans le four à vent où il est d'abord chauffé modérément pendant dix minutes. On élève ensuite la température jusqu'à ce que la masse soit en fusion tranquille. A ce moment on retire le creuset et on verse son contenu dans un moule en fonte de forme conique (fig. 133) ou de forme hémisphérique (fig. 134), et on laisse refroidir. On démoule et on nettoie le culot qui est ensuite martelé et transformé en un petit disque qui sera soumis ultérieurement à la coupellation.

Essais des minerais de la deuxième classe.

803. Même charge que pour la première classe à l'exclusion du tartre, bien entendu. L'opération est conduite comme ci-dessus.

Essais des minerais de la troisième classe.

804. Calculer tout d'abord la quantité de nitre à ajouter pour ramener à 20 grammes le poids du culot de plomb.

805. Exemple. — L'essai préliminaire du minerai, sur 2 grammes, a donné un culot de 2^{sr},5 : donc 20 grammes de minerai produiront un culot de 25 grammes, c'est-à-dire pesant 5 grammes de plus que le type.

Or on a reconnu, par l'essai préalable, que 1 gramme de nitre oxyde 5 grammes de plomb ; il faudra donc ajouter à la charge 1 gramme de nitre.

Composition de la charge :

Minerai.	20 grammes.
Litharge	100 —
Na ² CO ³	30 —
Nitre.	1 —

Le tout est bien mélangé, et introduit dans un creuset dont le mélange ne doit occuper que le tiers. Couvrir avec 20 grammes de borax et 20 grammes de sel marin. Conduire l'opération comme dans le cas des minerais de la première classe.

806. Remarques. — I. a. Le laitier doit être bien fluide sans exercer d'action corrosive sur le creuset.

b. Le culot de Pb doit être doux et parfaitement malléable.

807. — II. Pour s'assurer que le laitier ne contient pas de métal précieux, on peut le refondre, dans le creuset de terre où l'on a fait l'essai, avec 20 grammes de litharge et 1 gramme de charbon ; on réunit les 2 culots.

808. — III. *Essais des minerais grillés pauvres* (pyrites grillées par exemple).

Minerai.	100 grammes.
Borax.	50 —
Sable.	50 —
Litharge	100 —
Charbon	7 —

809. — IV. Pour les minerais riches en plomb, on combine l'essai pour plomb et l'essai pour argent. Les minerais sont fondus en creuset de fer ainsi qu'on le verra ci-dessous ; le culot de plomb est pesé et coupé ensuite.

ANNEXE

810. Emploi du creuset de fer. — On peut remplacer le creuset de terre par le creuset de fer en ajoutant un excès de réducteur. Dans ces conditions le fer détruit l'action réductrice des sulfures et on évite l'emploi du nitre.

811. Minerais d'argent à 10 kilogrammes d'argent à la tonne et au delà :

Lit de fusion : Minerai	5 grammes.
Litharge	25 —
Na^2CO^3	25 —
Borax	10 —
Tartre	5 —
Couverture : Na^2CO^3	30 grammes.
Borax	10 —

Nota. — La couverture est la même pour tous ces minerais.

812. Minerais de 3 à 10 kilogrammes.

Prendre : Minerai	10 grammes.
Litharge	25 —

Les autres fondants restent les mêmes.

813. Minerais à moins de 3 kilogrammes.

Minerai	25 grammes.
Litharge	25 —

Les autres fondants restent les mêmes.

On charge les matières dans le creuset préalablement chauffé et on pousse le feu jusqu'à ce que la masse soit en fusion tranquille. On décante la scorie et on coule le métal dans un moule hémisphérique. Les scories ne retiennent que des traces négligeables d'argent, correspondant à 15 grammes à la tonne pour des minerais contenant 10 kilogrammes d'argent.

814. Nota. — Méthode généralement adoptée maintenant dans les usines métallurgiques et dans les laboratoires d'essais ; elle présente l'avantage d'éviter l'essai préliminaire et l'emploi du nitre, tout en fournissant des résultats aussi précis que l'essai par le creuset de terre.

B. — Scorification.

815. Objet de cette opération. — Fondre le minerai avec du plomb métallique qui absorbe l'argent, tandis que la silice et les autres matières étrangères sont scorifiées et forment un laitier très fusible grâce à la présence de la litharge produite par l'oxydation d'une partie du plomb ajouté pour l'essai, sous l'influence de l'oxygène de l'air.

L'oxyde de plomb fondu jouit de la propriété de s'unir aux oxydes de fer, d'antimoine, de cuivre et de produire un laitier aisément fusible tandis que l'argent et l'or inoxydés s'unissent au plomb métallique.

L'essai par scorification présente l'avantage de supprimer l'essai préliminaire dont il a été question pour les essais par fusion ; mais d'un autre côté il ne permet pas d'opérer sur une quantité de minerai supérieure à 5 grammes, ce qui est insuffisant pour les minerais pauvres ; aussi la scorification est-elle surtout appliquée aux minerais riches. De plus cet essai nécessite de la part de l'opérateur plus d'habileté que n'en demande le travail par le creuset.

Le plomb est ordinairement employé sous forme de grenailles ou de granules ; on réalise facilement la granulation en chauffant le métal un peu au-dessus de son point de fusion et en le versant alors dans une boîte en bois dont l'intérieur a été préalablement enduit de plombagine (pour empêcher le métal d'adhérer aux parois) et agitant vivement pendant que le plomb se solidifie.



Fig. 135. — Scorificateur.
Environ 1/2 grandeur.

On exécute ces essais dans un scorificateur (fig. 135). C'est une sorte de capsule en terre réfractaire de 60 millimètres environ de diamètre, dont le fond est très épais, de façon qu'il puisse résister à l'action corrosive du laitier.

816. Pratique de l'essai. — La quantité de plomb nécessaire pour effectuer la scorification varie avec la classe du minerai ; les minerais de qualité moyenne exigent de dix à quinze fois leur poids de plomb.

Les minerais terreux et réfractaires exigent de trente à quarante fois leur poids, tandis que la galène sera scorifiée avec deux fois son propre poids de plomb.

Avec les minerais moyens on pourra composer la charge comme suit :

Minerai	5 grammes.
Plomb granulé	50 —
Borax	2 —

Si le minerai est très cuivreux, on prend de la silice pulvérisée et pour les minerais siliceux du carbonate de soude à la place du borax.

Quand on traite des minerais de composition inconnue, il est convenable de faire plusieurs essais avec des quantités diverses de Pb. La proportion de Pb est satisfaisante quand une addition supplémentaire de ce métal ne fournit pas des résultats plus élevés.

Mélanger intimement le minerai avec la moitié du plomb destiné à l'essai et mettre le tout dans le scorificateur préalablement desséché, puis on répand le restant du Pb sur le mélange. Finalement couvrir le tout avec le borax.

Nota. — On peut aussi employer une feuille de plomb dans laquelle on plie la prise d'essai.

817. Introduire le scorificatoire ainsi chargé dans le four à moufle chauffé au rouge clair et fermer la porte du moufle. Après dix à quinze minutes pendant lesquelles la charge a dû fondre, on ouvre la porte du moufle pour laisser pénétrer l'air afin d'oxyder le plomb.

Pendant cette opération, il se produit à la surface du métal fondu un laitier qui se répand autour du culot métallique en formant un anneau sombre, de telle sorte que le bouton figure un *œil*. Lorsque l'œil a disparu, c'est-à-dire quand le laitier recouvre la surface du métal, on élève la température pour liquéfier complètement le laitier et on ajoute un demi-gramme d'anthracite en poudre enveloppée dans un morceau de papier, en vue de réduire la petite quantité d'argent qui pourrait avoir passé dans le laitier.

Aussitôt que la réaction est terminée on retire le scorificatoire et on verse son contenu dans un moule sec.

Après refroidissement, on enlève le culot qui est nettoyé, martelé et conservé pour la coupellation.

Lorsque l'essai est bien réussi, le bouton de plomb argentifère est malléable; s'il est fragile, cela peut tenir à ce que la scorification n'a pas été poussée assez loin ou bien à l'insuffisance du plomb employé.

818. Remarques. — I. Il faut avoir soin de chauffer progressivement pendant la période de grillage pour éviter les pertes par projection qui pourraient se produire avec la matière pulvérulente.

819. — II. L'essai prêt à être coulé doit être uniformément liquide; s'il présentait des noyaux non fondus, il faudrait ajouter du borax et agiter avec une baguette de fer.

820. — III. Si l'œil ne se forme pas, il faut ajouter davantage de plomb et élever la température.

821. Détermination de l'argent dans le plomb d'essai. — Scorifier 50 grammes de plomb, avec 0^{gr},5 de verre pilé, à une température modérée. Lorsque l'opération est achevée, couler dans un moule, nettoyer et coupler le culot de manière à séparer l'argent qu'il contient.

822. Remarque. — Si la scorification a été bien faite, la scorie ne doit pas contenir de Ag; mais si elle a été mal conduite, on peut trouver dans la scorie jusqu'à 40 p. 100 d'oxysulfure d'argent. Un excès de Pb et une température élevée empêchent la formation de l'oxysulfure.

823. Essais comparatifs par fusion au creuset et par scorification.

Traitement par fusion au creuset sur 20 grammes (BERINGER).

Argent obtenu	0 ^{gr} ,2983
Argent dans laitier	0 ,0060
Perte par coupellation	0 ,0010
	<hr/>
	0 ^{gr} ,3053
Argent dans réactifs	0 ,0017
Argent net	0 ^{gr} ,3036 soit 15 ^k .180 par tonne.

824. Scorification sur 3 grammes.

Argent obtenu	0 ^{gr} ,0425
Argent dans laitier	0 ,0022
Perte par coupellation	0 ,0020
	<hr/>
	0 ^{gr} ,0467
Argent dans réactifs	0 ,0015
Argent net	0 ^{gr} ,0452 soit 15 ^{kg} ,063 par tonne.

825. Conclusion. — L'essai par fusion dans le creuset de fer est la méthode qui permet d'obtenir les résultats les plus précis.

COUPELLATION

826. Principe de l'opération. — Lorsque le plomb est chauffé, au contact de l'air, à la température du rouge clair, il s'oxyde et l'oxyde formé, de même que divers autres oxydes métalliques, est absorbé par la cendre d'os, formant la coupelle dans laquelle on réalise la fusion¹.

L'or et l'argent, dans les mêmes conditions, ne sont pas oxydés; ils restent inaltérés sur la coupelle.

Cette précieuse observation offre donc le moyen de séparer très nettement l'or et l'argent des métaux aisément oxydables. On pratique l'opération dans les coupelles en cendre d'os (voir fig. 44). Ces coupelles sont introduites préalablement dans le moufle de manière à les porter à la température qui règne dans le four. Puis le culot de plomb argentifère est placé délicatement dans la coupelle au moyen de pinces douces. L'opération se poursuit alors de la façon suivante décrite d'une manière aussi précise que pittoresque par BALLING auquel nous sommes heureux d'emprunter cette jolie page.

Le culot de plomb étant introduit dans la coupelle, on ferme la porte du moufle afin d'activer la fusion, ce qui est d'autant plus nécessaire que les oxydes fournis par les métaux contenus dans le plomb sont

¹ La coupelle absorbe la litharge exactement comme une éponge absorbe l'eau, par imbibition.

plus difficilement fusibles. *Ce premier grand feu* a pour but de favoriser la fusion du plomb, et lorsque la fusion du plomb est achevée et que la surface mate du métal devient brillante (*se découvre*) on ouvre l'orifice du moufle ; on le maintient ouvert et l'on n'active plus le feu afin d'éviter une perte d'argent par volatilisation ; les essais sont ainsi abandonnés à eux-mêmes pendant assez longtemps ; c'est la période du *petit feu*. A la surface du bain métallique, d'abord peu couvert, mais le devenant de plus en plus, on voit glisser les pellicules d'oxyde, qui apparaissent au début sous forme de petits points et ensuite comme de petites écailles, et qui sont absorbées par la coupelle : l'argent se concentre de plus en plus dans le plomb métallique qui reste. Non seulement à cause de cet enrichissement, par suite duquel l'alliage de plomb et d'argent devient de moins en moins fusible, mais encore à cause de la différence des points de fusion du plomb métallique et de la litharge (330 et 980° C.) il faut élever de nouveau peu à peu la température du moufle, ce qui est surtout nécessaire vers la fin de l'opération. Il faut en général suivre la vieille tradition des anciens essayeurs : *Coupler froid et passer l'éclair à haute température*.

La chaleur du moufle doit être telle que la fumée de plomb qui se dégage de la coupelle s'élève en serpentant à peu près à la moitié de la hauteur du moufle et se perde ensuite latéralement ; on aperçoit alors sur le bord de la coupelle un cercle formé de très petits cristaux d'oxyde de plomb. Avec une température trop élevée, cette fumée monte perpendiculairement jusqu'à la voûte du moufle et on ne voit pas, dans la coupelle, de petits cristaux de litharge reconnaissables à leur éclat. Au contraire, avec une température trop basse, la fumée en se dégageant latéralement rampe sur le bord de la coupelle sans s'élever : dans ce cas, il faut activer le feu pour donner plus de chaleur, ou bien pousser les coupelles plus près du fond du moufle.

Vers la fin de la coupellation, les gouttelettes d'oxyde de plomb fondu d'apparence huileuse (*les yeux*) deviennent de plus en plus grandes et se réunissent en prenant l'apparence d'un réseau ; on dit alors que le bouton *est en fleur*. Ce phénomène disparaît bientôt et l'on voit apparaître sur le bouton d'argent des bandes irisées, qui se meuvent dans tous les sens avec rapidité ; cette irisation est due à ce que le bouton n'est plus recouvert que par une pellicule d'oxyde de plomb extrêmement mince, produisant le phénomène des lames minces ; enfin, l'irisation disparaît à son tour, le bouton paraît terne et tout à fait tranquille, puis, subitement il jette un vif éclat : c'est *l'éclair* qui indique la fin de l'opération.

Dès que le bouton est en fleur il faut élever la température du moufle et la tenir haute jusqu'à ce que l'éclair se soit produit (*deuxième grand feu*) ; cela est nécessaire pour maintenir liquide l'argent difficilement fusible, pour oxyder les dernières particules de plomb et faire absorber l'oxyde de plomb par la coupelle. Quand l'éclair s'est produit, on rapproche un peu les coupelles de l'ouverture du moufle, afin de les refroidir, parce que, à une température élevée de l'argent peut se volatiliser, et aussi pour empêcher le *rochage* des boutons qui pourrait entraîner des pertes par projection.

Le rochage est dû à la propriété que possède l'argent liquide d'absorber de grandes quantités d'oxygène qui se dégagent au moment de la solidification du métal. L'argent roché présente à sa surface des végétations mamelonnées ; ce phénomène se produit surtout avec l'argent très fin.

Pour empêcher le rochage plusieurs moyens sont employés :

1° Rapprocher la coupelle de l'orifice du moufle, ainsi que le dit **BALLING** ;

2° Couvrir la coupelle contenant le bouton d'argent avec une deuxième coupelle chaude et laisser refroidir dans ce four improvisé ;

3° Dresser la coupelle sur champ (la face qui contient le culot étant tournée vers le fond du moufle) et la maintenir à l'entrée du four jusqu'à solidification complète du bouton d'argent.

On retire alors la coupelle du feu et on détache le bouton que l'on serre fortement dans les mâchoires de fortes pinces plates en l'écrasant quelque peu ; puis avec une brosse dure on élimine les petits grains de coupelle ou de scories qui pourraient adhérer au-dessous du bouton (c'est la partie qui touche à la coupelle).

827. Aspect du bouton. — Si l'essai a été bien conduit, le bouton d'argent sera bien rond, blanc brillant, sa surface supérieure sera unie, il se détachera facilement de la coupelle

S'il est brillant au-dessous et pâle au-dessus et qu'il n'adhère pas du tout à la capsule, il contient du *plomb*.

S'il reste du *cuivre*, le bouton s'étend, s'aplatit et adhère fortement à la coupelle qui présente une teinte noire due à l'oxyde de cuivre dans le voisinage du bouton.

Le *platine* rend le métal cristallin et d'apparence terne et grisâtre.

Le bouton peut contenir jusqu'à 50 p. 100 d'*or* sans que sa couleur vire au jaune.

828. Aspect de la coupelle. — L'observation de la coupelle, quand

l'opération est terminée, présente des indications intéressantes sur la nature des métaux qui accompagnent le plomb dans le bouton coupellé.

En présence du plomb seul, la partie de la coupelle imbibée d'oxyde, et froide, est jaune paille tirant sur le jaune citron.

Le *cuivre* produit une coloration presque noire, rouge sale ou brune suivant la proportion présente.

Une teinte verdâtre peut être due à de petites quantités de *nickel*, *cobalt* ou *cuivre*. Le *fer* produit une scorie noire qui se rassemble généralement à la circonférence de la coupelle.

Une scorie pâle dénote la présence de *Zn*, *Sn* ou *Sb*. Ce dernier métal en faible proportion produit une scorie jaune rougeâtre et la coupelle est généralement criquée et fendue.

Si l'observation de la coupelle démontre l'existence de ces métaux en quantités assez importantes pour nuire à la perfection du travail, il faut répéter l'essai en ajoutant au culot un poids égal de plomb pur et scorifier le tout ; le culot ainsi purifié est ensuite coupellé.

829. Nota. — Dans le calcul des résultats il ne faut pas oublier de tenir compte de l'argent que contiennent les réactifs employés : litharge ou plomb pauvre.

830. Pertes d'argent par la coupellation. — On perd toujours par la coupellation une proportion assez importante d'argent et cette perte peut être attribuée à trois causes différentes savoir :

- 1° La volatilisation ;
- 2° L'oxydation ;
- 3° L'absorption par la coupelle.

M. GUILLAUME a étudié la part qui revient à chacune de ces trois causes dans les pertes d'argent. Il résulte de ses travaux que c'est par l'imbibition de la coupelle que se produit la plus grande perte. Nous reproduisons les documents à l'appui de cette assertion.

831. Étude sur la coupellation. — *Première série d'essais.* — On a recherché quelle était la perte en argent à la coupellation en coupellant un poids *constant* d'Ag avec des quantités variables de Pb. On a opéré dans tous ces essais avec de l'Ag pur et du Pb marchand et on a fait la correction de l'Ag contenu dans ce dernier (8 grammes p. 1000).

Les alliages suivants, dans lesquels Ag a été pesé avec soin à 1/20 milligr. ont été coupellés dans des conditions de température et d'opération autant que possible semblables. Deux essais pour chacun des alliages ont toujours été faits et tous les essais ont présenté entre eux une concordance presque absolue.

	Ag obtenu.	Perte par coupellation.
1° 10 ^{er} Pb + 0 ^{er} ,200 Ag	(. 0,19720)	} 2milligr,8
	(. 0,19725)	
2° 20 ^{er} Pb + 0 ^{er} ,200 Ag	(. 0,197)	} 3milligr,0
	(. 0,197)	
3° 30 ^{er} Pb + 0 ^{er} ,200 Ag	(. 0,197)	} 3milligr,0
	(. 0,197)	
4° 50 ^{er} Pb + 0 ^{er} ,200 Ag	(. 0,19715)	} 3 »
	(. 0,1970)	
5° 75 ^{er} Pb + 0 ^{er} ,200 Ag	(. 0,197)	} 3 »
	(.)	

Il s'ensuit que la perte, pour un poids donné d'Ag, ne varie pas. Elle est constante, que l'on opère avec peu ou beaucoup de Pb. L'augmentation du temps passé à coupeller une quantité d'Ag donnée avec un poids très fort de Pb n'augmente pas les pertes¹ :

Dans tous les essais, les coupelles ont été refondues et le plomb obtenu coupellé. Tout l'argent perdu en premier lieu se trouve absorbé par la coupelle. Donc en opérant à une température convenable il n'y a pas d'argent perdu par volatilisation. Tout l'argent perdu est absorbé par la coupelle.

832. *Nota.* — Ce fait a été vérifié expérimentalement. — La cheminée de tirage des vapeurs de litharge d'un grand moufle construit de façon à ce que les vapeurs de Pb suivent un conduit différent de celui des gaz du foyer se trouvait au bout de plusieurs mois tapissée de PbO sublimé qui s'était déposé. Ces poussières de PbO, dans lesquelles il y avait un peu d'oxyde d'antimoine (5 p. 100), n'ont pas donné trace d'Ag à l'essai.

833. *Deuxième série d'essais.* — Un plomb de teneur quelconque étant donné, quel est le poids qu'il faut en coupeller pour obtenir la teneur maxima ?

Les alliages suivants, qui sont tous à 10 p. 100 Ag. ont été coupellés (voir tableau page 306) :

Donc : Le poids de l'alliage sur lequel il convient d'opérer est indifférent. — Les teneurs sont les mêmes en opérant sur des poids différents de l'alliage. — Opérer sur 20 grammes paraît être une bonne moyenne.

¹ Dans une série d'essais effectués dans des conditions analogues avec 0^{er},400 d'Ag et des poids de Pb variant de 10 à 60 grammes, BERINGER a observé que la perte d'Ag augmente sensiblement avec le poids de plomb employé.

$$\begin{array}{r} \text{Perte avec 10 grammes} = 0,0065 \\ \text{— 60 —} = 0,0127 \end{array}$$

ALLIAGE A 10 p. 100	Ag OBTENU	PERTE	TENEUR p. 100
10 gr. Pb. 0 gr. 1 Ag.	0,09835 0,09840	1 mg. 625	9,8375
20 gr. Pb. 0 gr. 20 Ag.	0,197 0,197	3 mg.	9,850
30 gr. Pb. 0 gr. 30 Ag.	0,2957 0,2954	4 mg. 45	9,852
40 gr. Pb. 0 gr. 40 Ag.	0,39350 0,39400	6 mg. 25	9,844
50 gr. Pb. 0 gr. 50 Ag.	0,4930 0,4930	7 mg.	9,860

834. *Troisième série d'essais.* — Les quantités suivantes d'Ag ont été coupellées avec un poids constant de 20 grammes Pb marchand qui est

Essais faits en double et concordants.

Ag PUR soumis à l'essai avec 20 gr. Pb marchand ¹	Ag OBTENU	PERTE	PERTE p. 100
Gr.	Gr.	Gr.	Gr.
0,010	0,0098	,0002	2,0
0,020	0,0196	0,0004	2,0
0,030	0,0295	0,0005	1,7
0,040	0,0391	0,0009	2,5
0,050	0,0490	0,0010	2,0
0,060	0,0588	0,0012	2,0
0,080	0,0784	0,0016	2,1
0,100	0,0982	0,0018	1,8
0,150	0,1474	0,0026	1,8
0,200	0,1970	0,0030	1,5
0,300	0,2955	0,0045	1,5
0,400	0,3932	0,0068	1,8
0,500	0,4930	0,0070	1,5
0,750	0,7392	0,0108	1,5

¹ La correction de la teneur en argent, du plomb marchand, a été faite.

le poids moyen sur lequel se font les coupellations. Tout autre poids de plomb serait d'ailleurs indifférent d'après ce qui précède, où il est prouvé que la perte en Ag à la coupellation est la même, pour un poids donné d'Ag, quel que soit le poids de plomb employé.

Donc : La perte en argent est sensiblement proportionnelle à la quantité d'Ag soumise à la coupellation. De plus, tout l'argent perdu est absorbé par la coupelle.

En effet, dans tous les essais précédents, les coupelles ont été refondues et coupellées ; l'Ag obtenu correspondait exactement à la perte. Toutes les coupellations précédentes ont été faites à bonne température et en coupellant lentement.

Étant donné un poids de Pb, 50 grammes par exemple, renfermant un poids quelconque d'Ag, 0^{gr},200 par exemple : *il est indifférent* que la coupellation soit faite en une seule coupelle ou en deux en divisant le culot de plomb en deux parties. Le résultat est le même ; les pertes par absorption dans la coupelle étant, pour un même poids donné d'Ag, toujours les mêmes.

835. Remarques. — I. BERINGER, qui a étudié la même question, pense que l'argent est partiellement oxydé et absorbé ensuite par la coupelle. Ce qui confirme les essais de M. GUILLAUME.

On ne peut pas admettre, en effet, que l'argent perdu s'est infiltré dans les pores de la coupelle, car en coupellant un alliage d'or et d'argent, l'argent seul est absorbé.

Exemple. — Coupelle ayant servi à coupeller 0^{gr},800 Ag.

— — — — — 0^{gr},470 Or.

Au moyen de 25 grammes de plomb.

La coupelle a été fondue et on y a retrouvé :

Argent	0,0075
Or	0,0005

Si la perte de l'or était due à l'infiltration, la perte proportionnelle d'argent serait 0,001 seulement. Il y a donc une action chimique, une oxydation qui favorise l'absorption de l'argent par la coupelle.

836. — II. Afin de s'assurer si les pertes de l'argent et de l'or dans la coupellation d'un alliage étaient proportionnelles à la teneur de chacun de ces métaux, M. GUILLAUME a procédé aux essais suivants, qui confirment, en les précisant, les indications de M. BERINGER :

On a soumis à la coupellation :

	1 ^{er} essai.	2 ^e essai.	3 ^e essai.	4 ^e essai.
Or pur	0 ^{gr} ,10155	0 ^{gr} ,1006	0 ^{gr} ,1007	0 ^{gr} ,1010
Argent pur	0 ,4062	0 ,4025	0 ,4028	0 ,4040
Plomb pauvre	5	5	5	5

En sorte que l'argent soumis à la coupellation contenait exactement 250 grammes d'or par kilogramme. La coupellation a été accomplie dans les conditions ordinaires et on a refondu les coupelles qui ont été essayées pour argent et or. On a trouvé :

	1 ^{er} essai.	2 ^e essai.	3 ^e essai.	4 ^e essai.
Argent obtenu	3 ^{mm} ,55	3 ^{mm} ,40	3 ^{mm} ,60	3 ^{mm} ,65
Or obtenu	0 ,15	0 ,15	0 ,15	0 ,15
Relation de l'or par				
rapport à l'argent.	42 gr. p. kg.	44 gr. p. kg.	41 gr. p. kg.	41 gr. p. kg.

Si les pertes d'argent et d'or avaient été proportionnelles, l'argent trouvé dans la coupelle aurait dû contenir environ 250 grammes d'or à la tonne. Il n'en est pas ainsi. Les quatre essais parfaitement concordants prouvent que la perte d'argent est environ six fois plus élevée que celle de l'or.

Nota. — Dans l'essai cité par BERINGER la perte d'argent est environ neuf fois plus élevée que celle de l'or.

On peut donc conclure de ces expériences que la perte de l'argent est due à une oxydation de ce métal avec absorption de l'oxyde par la coupelle en même temps que la litharge.

837. Influence de la température. — Si l'on fait varier la température dans des limites très étendues, on observe les phénomènes suivants (BERINGER) :

Coupellé 0^{er},400 d'argent avec 20 grammes de plomb (moyenne de 3 essais) :

Température.	Argent perdu.	Perte p. 100.
Rouge brillant.	0 ^{er} ,007	1,75
Jaune clair	0 ,0173	4,32

La différence de température dans ces essais est supérieure aux écarts qui peuvent se produire pour des essais complètement négligés.

838. Coupellation de plombs antimonieux ou cuivreux. — Les pertes en argent par absorption de la coupelle constatées sur ces plombs sont supérieures, et de beaucoup aux précédentes obtenues par coupellation de plomb pur.

Cela tient à la température élevée à laquelle doivent être faites ces coupellations, et, de plus, les oxydes qui se forment tout autour de la coupelle retiennent fréquemment des grenailles d'argent métallique. Un plomb du Mexique contenant 14 p. 100 Sb et 4 p. 100 As coupellé sur 20 grammes sans plomb marchand passe assez bien à la coupelle, mais il se forme un bourrelet très fort (d'antimoine et d'arsenic oxydés). La perte par absorption pour un poids d'Ag obtenu de 2^{er},8422 a été 0^{er},382 retrouvé en refondant les coupelles : perte par absorption bien

supérieure à celle constatée sur Pb pur. Le Pb précédent contenait 6 kilos d'Ag par tonne et 63 grammes or par tonne de Pb. L'argent est disséminé très irrégulièrement et on obtient de grands écarts sur une même plaque.

Dans d'autres essais postérieurs sur le même plomb, des chiffres bien concordants et *maxima* ont été obtenus en coupellant 10 grammes Pb plus 10 grammes de plomb marchand. On obtient ainsi beaucoup moins d'oxydes qui (tout autour de la coupelle) sont susceptibles de retenir Ag. La coupellation marche bien mieux et les résultats sont les suivants :

Sur le même plomb :

20 gr. plomb dur (sans plomb marchand)	5 ^k ,860
10 gr. plomb dur + 10 gr. plomb marchand.	6 ^k ,200

D'un autre côté, BERINGER a effectué les essais analogues suivants, qui montrent bien que la présence de l'antimoine et du cuivre augmente beaucoup la perte de l'argent à la coupellation.

Simultanément on a coupellé :

0 ^{gr} ,100 Ag + 20 gr. Pb.
0 ,100 Ag + 20 gr. Pb + 0 gr. 500 Sb.
0 ,100 Ag + 20 gr. Pb + 0 gr. 500 Cu.

Obtenu, argent perdu :

Sans addition	0 ^{gr} ,0029
Avec Sb.	0 ,0032
Avec Cu.	0 ,0049

839. Correction à faire. — Il est donc bien démontré que des pertes inévitables d'argent se produisent par la coupellation. Il est par conséquent indispensable de faire des corrections qui seront effectuées de diverses façons.

840. 1° PAR LES TABLES. — Des tables ont été dressées pour compenser les pertes d'argent résultant de la coupellation. Il en sera question à propos de l'essai des alliages (voir § 872).

841. 2° PAR LES ESSAIS TÉMOINS. — Le moyen le plus sûr consiste certainement à faire des essais comparatifs avec des poids connus d'argent pour déterminer expérimentalement la quantité de métal perdue à la coupellation.

Plusieurs procédés peuvent être employés.

842. (α) *Coupellations successives.* — Soit un alliage plomb-argent dont on a coupellé 10 grammes ; on a obtenu un bouton de retour pesant 0^{sr},1226. On ajoute 10 grammes plomb pur et on coupelle de nouveau ; on pèse et on obtient 0^{sr},1202. Donc on a perdu par la coupellation 0^{sr},1226 — 0^{sr},1202 = 0^{sr}0024 d'argent qu'il faut ajouter au premier résultat pour obtenir la quantité réelle d'argent.

843. (β) *Coupellations simultanées.* — Connaissant la composition approximative de l'alliage à essayer, on coupelle simultanément les mêmes quantités de métaux constitutifs et on note la perte d'argent pour l'ajouter au chiffre fourni par l'essai réel.

844. 3° *TRAITEMENT DES COUPELLES.* — On peut également fondre les parties imbibées des coupelles comme s'il s'agissait d'un essai de minerai⁴. La proportion d'Ag obtenue de la sorte est ajoutée à celle que l'essai a fournie.

845. *Indications pratiques.* — A. Il ne faut jamais négliger, quand on fait plusieurs essais simultanés, d'employer la main à cases (fig. 52) pour placer les coupelles que l'on dispose ensuite dans le moufle, suivant l'ordre qu'elles occupent sur la main à cases : c'est la meilleure façon d'éviter les erreurs.

846. — B. Les coupelles peuvent absorber à peu près leur poids de plomb, mais il arrive parfois que l'absorption ne se fait pas d'une façon régulière ; généralement l'absorption est plus rapide dans la partie centrale et le fond de la coupelle est imbibé de litharge. Dans ce cas, la coupelle s'attache à la paroi du moufle. On remédie à cet inconvénient en recouvrant la face inférieure du moufle d'une couche de cendres d'os en poudre grossière.

Si l'on veut éviter les ennuis que cause la présence de cette couche de cendres d'os, on peut placer la coupelle imbibée sur le fond d'une coupelle neuve renversée, la coupelle inférieure absorbe l'excédent de litharge.

⁴ Cependant, en raison de la présence du phosphate, il convient de modifier comme suit la charge pour la fusion :

Poudre de la coupelle	100 parties
Spath fluor.	75 —
Sable	75 —
Carbonate de soude.	100 —
Borax	50 —
Litharge.	50 —
Charbon de bois	4 —

847. — *C.* Les coupelles devront être bien sèches et exemptes de matières organiques, car, dans ce cas, la vapeur d'eau en se dégageant projetterait une partie du plomb, ce que ferait aussi l'acide carbonique résultant de la réduction de la litharge par le carbone des matières organiques.

848. — *D. Essais passés trop froids.* — Lorsque la chaleur du moufle est tout à fait insuffisante, la litharge formée n'est pas absorbée par la coupelle; elle s'accumule sur le bouton de plomb qu'elle couvre d'une couche épaisse. On dit que le bouton est *noyé*. Dès que l'on aperçoit ce phénomène, on pousse le feu et on ajoute une ou deux pastilles de plomb pauvre. Généralement cela suffit pour découvrir le bouton. Dans le cas contraire, l'essai doit être considéré comme perdu.

849. **Remarque.** — D'une façon générale tout ce qui vient d'être écrit dans les pages qui précèdent s'applique surtout à la coupellation de l'alliage plomb-argent contenant toujours un grand excès de plomb et de faibles quantités de métaux étrangers : cuivre, antimoine, etc.

ANNEXE I

850. *Tolérance admise pour les écarts dans les essais d'argent à l'usine de PRZIBRAM.*

Avec une teneur en Ag de 0		à 0,15 p. 100	Ecart maximum.
			0,01 p. 100.
—	—	0,25 à 0,30 —	0,02 —
—	—	0,30 à 0,60 —	0,03 —
—	—	0,60 à 1,20 —	0,04 —
—	—	1,20 à 2,40 —	0,05 —
—	—	2,40 à 4,80 —	0,07 —
—	—	4,80 à 9,60 —	0,10 —
—	—	au-dessus de 9,60 —	0,14 —

ANNEXE II

851. *Évaluation du poids des boutons d'argent et d'or très petits.* — Si le bouton d'argent est très petit, on peut évaluer son poids d'après son diamètre.

852. *Échelle de PLATTNER.* — Le diamètre du bouton est mesuré avec la règle de PLATTNER ou mieux encore sous le microscope avec un micromètre. Si le bouton n'est pas bien sphérique, on détermine plusieurs diamètres et on prend la moyenne.

853. *Corrélation entre le diamètre et le poids des boutons d'argent*

DIAMÈTRE en millimètres.	POIDS en milligrammes.	DIAMÈTRE en millimètres.	POIDS en milligrammes.	OBSERVATIONS
1	3,6	0,374	0,19	Pour obtenir le poids de l'or, on multiplie par 2,25.
0,875	2,4	0,350	0,15	
0,750	1,5	0,325	0,12	
0,625	0,9	0,300	0,097	
0,500	0,45	0,275	0,075	
0,475	0,4	0,250	0,056	
0,450	0,33	0,200	0,028	
0,425	0,27	0,150	0,012	
0,400	0,23	0,100	0,004	

ANNEXE III

854. *Examen comparatif des coupelles fabriquées de différentes façons au point de vue de l'absorption de l'argent*, par M. GUILLAUME.

La perte d'Ag qui se produit en coupellant un plomb argentifère résulte uniquement de l'absorption de l'argent par la coupelle.

Il n'y a aucune perte par volatilisation si la coupellation a lieu à basse température. — On a examiné divers types de coupelles fabriquées différemment et dans les conditions suivantes pour constater dans quelles conditions ont lieu les pertes *maxima* et *minima*.

Tous les essais ci-dessous ont été faits en coupellant $0^{\text{sr}}, 100 \text{ Ag}$ } et,
 $10^{\text{sr}} \text{ Pb}$ }
 en faisant les coupelles avec 2 p. 100 de potasse, 6,5 p. 100 d'eau, 91,5 p. 100 de cendres d'os.

Perte en argent.

Coupelles type courant fabriquées à Couëron, pour essais soignés, tamisage fin, pressées moyennement	1 mg,40
Coupelles type courant fabriquées à Couëron, pour essais soignés, tamisage fin, très peu pressées.	1 ,40
Coupelles type courant fabriquées à Couëron, pour essais soignés, tamisage extra-fin, au tamis de soie, pressées très fort	1 ,10
Coupelles vendues par Deleuil, à Paris (Type courant de la Monnaie).	1 ,40
Type courant employé à Couëron pour essais très ordinaires d'usine, tamisage grossier, pression moyenne	1 ,50

Donc, de tous ces essais il résulte que, quelle que soit la nature de la

coupelle employée, que le grain soit gros ou fin, que le pressage soit très fort ou très faible, la perte est sensiblement la même pour un même poids d'Ag.

Cependant, les coupelles tamisées *extrêmement fin* au tamis de soie et pressées *très fort* donnent le minimum d'absorption. Cela doit tenir au peu de porosité de la coupelle ainsi préparée et, lorsqu'on fait une coupellation dans une semblable coupelle, on remarque que la coupellation marche moins vite, qu'il faut une température un peu plus élevée pour empêcher la formation de litharge liquide et une attention beaucoup plus soutenue pour conduire la coupellation jusqu'au bout.

En employant des coupelles *très peu serrées* et même sans potasse, les résultats ne sont pas meilleurs, et généralement les coupelles n'ayant pas assez de cohésion cassent ou fendent au feu.

En employant des coupelles très serrées et avec beaucoup de potasse (10 p. 100), elles éclatent avec force au feu dès qu'on les y porte.

Les coupelles tamisées moins finement ne paraissent pas donner de pertes plus grandes. En résumé, les coupelles les meilleures sous tous les rapports sont celles qui sont pressées moyennement et tamisées assez finement, avec addition de 2 p. 100 de potasse et 6 à 7 p. 100 d'eau.

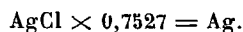
Essai des minerais d'argent par la voie humide.

855. Avant-propos. — Méthode peu employée, si ce n'est lorsque l'on veut déterminer la composition complète du minerai en vue de rechercher la nature des impuretés qui accompagnent l'argent et qui peuvent agir sur le traitement ultérieur dudit minerai.

Dans ce cas on suivra la marche indiquée pour l'analyse des galènes complexes (voir § 2184).

On dose parfois aussi l'argent seul par la voie humide ou par la voie mixte (humide et sèche).

856. Détermination d'Ag seul par voie humide. — Les minerais d'argent sont solubles dans l'acide nitrique. On pourra donc les attaquer par ce réactif et précipiter ensuite l'argent à l'état de chlorure, qui sera filtré, lavé et séché, fondu dans un creuset de porcelaine et pesé.



857. Nota. — *a.* Pour détacher le culot de chlorure fondu, on ajoutera un peu d'acide chlorhydrique et un petit morceau de zinc; on sépare de la sorte l'argent à l'état métallique.

858. b. Avec les minerais antimoniaux on ajoutera de l'acide tartrique à la solution pour empêcher la précipitation de l'antimoine.

859. Remarque. — Lorsque le minerai contient des chlorure, bromure et iodure, ces composés ne se dissolvent pas dans l'acide nitrique. En pareille occurrence, on attaque d'abord les minerais par l'acide nitrique pour enlever toutes les parties solubles, puis on traite le résidu par une dissolution chaude de cyanure de potassium pour dissoudre les sels halogènes d'argent que l'on précipite dans cette dissolution sous forme de Ag_2S par un courant d' H_2S .

Le sulfure d'argent sera dissous dans l'acide nitrique et on dosera l'argent par les moyens ordinaires.

860. Détermination de l'argent par la voie mixte. — Le minerai est attaqué comme ci-dessus par l'acide nitrique, on ajoute alors de l'acide chlorhydrique ou du chlorure de sodium pour précipiter l'argent; on laisse rassembler le précipité qui est filtré. On élimine de la sorte la totalité du cuivre, du fer, etc.

Le précipité recueilli sur filtre peut contenir, en même temps que le chlorure d'argent, de la gangue siliceuse, du sulfate de plomb, etc. On découpe le filtre pour ne prendre que les parties qui renferment le résidu. Ce dernier est mélangé avec le carbonate de soude et la litharge, puis on conduit l'essai par fusion au creuset comme s'il s'agissait d'un minerai de la première catégorie (§ 800). Résultats satisfaisants.

861. Essais en grand par le mercure (d'après M. de LAUNAY).

Les minerais, broyés et grillés avec précaution, sont mélangés intimement avec 0,50 p. 100 de sel marin et autant de sulfate de cuivre. Puis on introduit le magma humecté de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, avec 30 fois son poids de mercure et un peu de fer dans un baril pouvant tourner autour de son axe.

On obtient un amalgame qu'on filtre et qu'on distille.

Quand il s'agit d'un alliage d'argent à essayer, on l'introduit à l'état de limaille avec 15 à 16 fois son poids de mercure, quelques billes de fer et un peu d'eau acidulée dans un baril que l'on fait tourner jusqu'à ce que l'amalgamation soit complète.

On recueille cet amalgame et on le distille.

Le résidu fixe est coupellé avec un excès de plomb, de façon à obtenir un bouton de retour dans lequel on recherche l'or, s'il y a lieu.

862. Dosage électrolytique. — *Procédé peu employé.* — La solution argentique est additionnée d'acide nitrique (de densité 1,2) et versée

dans le creuset à électrolyse. On fait passer un courant très faible, tel que celui que fournit une pile Leclanché.

On s'assure que tout l'argent est précipité en prélevant quelques gouttes de liquide auxquelles on ajoute une goutte de HCl étendu de 3 ou 4 gouttes d'eau. Si tout l'argent est précipité, il ne doit plus se produire de précipité de chlorure d'argent.

Siphonner le liquide en le remplaçant constamment par de l'eau distillée, puis retirer le cône, le laver à l'eau, puis à l'alcool. Sécher à 100° et peser. L'augmentation de poids représente la quantité d'argent déposée.

863. Dosage colorimétrique (évaluation). — D'après l'intensité du trouble que produit l'addition de l'acide chlorhydrique.

Dissoudre une quantité connue de la substance dans l'acide nitrique et faire un volume déterminé que l'on divise en deux parties égales.

Dans la première, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; dans la deuxième on ajoute la même quantité d'acide et on filtre pour séparer le chlorure d'argent. Puis, dans la liqueur filtrée on ajoute peu à peu du nitrate d'argent à teneur d'argent connue jusqu'à ce que l'on obtienne un trouble de même intensité que celui qui s'est produit dans la première portion de liqueur.

864. Nota. — Procédé simple d'évaluation pour les teneurs très faibles. La liqueur type d'argent employée contient 0^{mg},5 par centimètre cube.

865. Achat des minerais d'argent. — On paye l'argent au cours en déduisant 60 fr. par tonne pour frais de traitement (quant il s'agit de minerais plombeux) et 100 à 150 francs pour les minerais non plombeux.

PRODUITS INTERMÉDIAIRES ET PRODUITS FINIS

MÉTAL. — ALLIAGES, ETC.

866. Avant-propos. — Le chimiste métallurgiste et l'essayeur peuvent avoir à examiner des produits argentifères très variés, depuis l'argent fin, qui est pour ainsi dire chimiquement pur, jusqu'aux plombs ou cuivres marchands qui ne contiennent que quelques grammes d'argent à la tonne, en passant par les alliages de toutes teneurs et de toute nature.

L'essai pour argent sera fait par voie sèche ou par voie humide.

Toutes les fois que la composition de l'alliage le permettra, on se

trouvera bien de faire par la voie sèche un essai préliminaire et par la voie humide l'essai définitif.

Après avoir étudié avec soin le chapitre que M. RICHE a consacré avec tant d'autorité aux essais d'argent par voie sèche et par voie humide dans son traité : *l'Art de l'Essayeur*, nous avons reconnu l'inanité de nos efforts pour sortir de la voie ainsi tracée. Le travail de M. RICHE est familier à tous les essayeurs; nous en présenterons ici le résumé.

Essais d'argent par la voie sèche.

867. *Alliages : Cuivre, argent.* — Tel est le cas des alliages monétaires et de nombreux alliages d'un emploi très fréquent. On dose l'argent par la coupellation et le cuivre par différence.

Or, comme le cuivre est assez difficilement oxydable et que de plus l'oxyde qu'il forme n'est pas très fusible, son absorption par la coupelle est lente. On favorise l'oxydation et l'absorption par addition d'une quantité de plomb pauvre d'autant plus importante, jusqu'à un certain point, que l'alliage renferme plus de cuivre.

Le tableau ci-dessous indique les quantités de plomb qu'il faut ajouter. Le plomb d'addition, ou *plomb pauvre* devra contenir aussi peu d'argent que possible. On le trouve dans le commerce sous forme de pastilles qui pèsent environ 5 grammes.

Il est intéressant de noter que les quantités de plomb nécessaires pour l'affinage de l'argent à un titre quelconque entre 500/1000 et 1/1000 restent les mêmes et égales à 16 à 17 fois le poids de la prise d'essai.

868. *Tableau indiquant les quantités de plomb à ajouter.*

TITRES DE L'ARGENT	QUANTITÉS DE CUIVRE alliées à l'argent suivant les titres correspondants.	DOSES DE PLOMB nécessaires pour l'affinage complet de l'argent.
Argent à 1 000 mill.	0	3/10
— 950.	50	3
— 900.	100	7
— 800.	200	10
— 700.	300	12
— 600.	400	14
— 500.	500	De 16 à 17
— 400.	600	—
— 300.	700	—
— 200.	800	—
— 100.	900	—
— 1.	999	—
Cuivre pur	0	—

869. Essai préliminaire. — Avant de procéder à l'essai réel par coupellation il faut donc déterminer d'une façon quelconque le titre approximatif de l'alliage afin d'ajouter la quantité voulue de plomb.

Plusieurs moyens peuvent être employés :

a. La pierre de touche, voir *Or* (annexe).

b. L'essai par le sulfate d'argent. Une goutte de ce sel métallique posée sur l'alliage ne donne pas de coloration brune si cet alliage est du premier titre $\frac{950}{1000}$.

c. L'essai par l'acide chromique qui produit sur l'alliage une coloration rouge brique d'autant plus intense que ce titre est plus élevé.

Pour les essais *a*, *b*, *c*, on s'aidera de types à titre connu et on agira par comparaison.

d. L'essai au $\frac{1}{10}$; c'est le meilleur moyen. On coupellera :

0^{sr},100 de l'alliage avec 0^{sr},500 de plomb si le métal est doux et très blanc.

0 ^{sr} ,100	—	1 ^{sr} ,000	—	dur.
0 ^{sr} ,100	—	1 ^{sr} ,500	—	rougeâtre.

Le résultat multiplié par 10 fera connaître le titre approximatif et par suite on déterminera avec le tableau ci-dessus la quantité de plomb qu'il faut ajouter.

870. Essai définitif.

Prendre 1^{sr},000 de l'alliage si le titre est inférieur à 800.

—	0 ^{sr} ,500	—	—	supérieur —
---	----------------------	---	---	-------------

On place dans le moufle un certain nombre de coupelles et quand celles-ci ont atteint la température du four lui-même elles peuvent être utilisées. A cet effet on ajoute dans l'une d'elles le plomb nécessaire et on ferme l'orifice du moufle. Dès que le plomb est fondu et que le bouton est découvert, on ouvre la porte et on introduit dans le bain de plomb la quantité d'alliage soigneusement enveloppée dans un peu de papier fin terminé par un tortillon que l'on saisit avec les pinces longues et flexibles (fig. 51).

Certains essayeurs préfèrent envelopper l'alliage dans une petite feuille de plomb pauvre. Cela ne présente aucun avantage bien sensible ; le cas échéant, on tiendra compte du poids de la feuille de plomb servant d'enveloppe.

On poursuit la coupellation suivant les indications qui ont été données déjà (§ 826).

Le bouton de retour est nettoyé et pesé.

871. Corrections. — Même dans les meilleures conditions, un essai par coupellation ne donne jamais le titre exact, le résultat trouvé est toujours trop faible. En effet, une partie de l'argent est perdue par volatilisation (dans le cas d'un chauffage exagéré) et surtout par absorption dans la coupelle, même dans le cas où la coupellation a été bien conduite. Il faut donc corriger les résultats. On peut le faire de deux façons :

1° Par la coupellation d'un alliage synthétique de même composition que l'alliage essayé. Il faut évidemment employer pour cela de l'argent fin dont on soit sûr et du cuivre pur. On observe la perte subie par le témoin et on ajoute à la teneur fournie par l'essai la quantité d'argent perdue par le témoin ;

2° Par les tables de compensation, établies à la Monnaie de Paris.

872.

Table de compensation.

TITRES EXACTS	TITRES trouvés par la coupellation.	PERTE OU QUANTITÉS DE FIN à ajouter aux titres correspon- dants obtenus par coupellation.	TITRES EXACTS	TITRES trouvés par la coupellation.	PERTE OU QUANTITÉS DE FIN à ajouter aux titres correspon- dants obtenus par coupellation.
Mill.	Mill.	Mill.	Mill.	Mill.	Mill.
1 000	998,97	1,03	500	495,32	4,68
975	973,24	1,76	450	445,69	4,31
950	947,50	2,50	400	396,05	3,95
900	896,00	4,00	350	346,05	3,27
850	845,85	4,15	300	297,40	2,60
800	795,70	4,30	250	247,44	2,56
750	745,48	4,52	200	197,47	2,53
700	695,25	4,75	150	148,30	1,70
650	645,29	4,71	100	99,12	0,88
600	595,32	4,68	50	49,56	0,44
550	545,32	4,68			

Influence des métaux étrangers sur la coupellation.

873. Or. — Bouton verdâtre (quand l'or atteint 33 p. 100 de l'alliage). Incomplètement soluble dans l'acide nitrique.

874. Pt. — Empêche l'éclair; bouton mat, cristallisé, strié à la surface, piqué. Dissolution incomplète dans l'acide nitrique.

875. Palladium. — Quand il existe en faible quantité, le bouton est mat et cristallin ; s'il existe en quantités importantes le bouton est miroité et brillant. Il se dissout dans l'acide nitrique en colorant en brun la solution.

876. Or et Pt. — Le platine se dissout partiellement dans AzO^3H en donnant une liqueur jaune.

877. Fe. — Ce métal est oxydé ; quand la proportion du fer est basse, l'essai est bon. Avec une teneur de fer élevée, on obtient des résultats faibles, car la scorie contient de l'Ag.

878. Ni et Co. — En petites quantités ils ne gênent pas ; en proportion plus forte, la scorie épaisse qu'ils produisent retient de l'Ag.

879. As. — En faible proportion il n'est pas nuisible. A dose élevée il détermine des pertes d'Ag par volatilisation ; de plus, la coupelle se fend.

880. Sb. — Teneur plus faible que 3 à 6 p. 100, rien d'anormal ; teneur supérieure à 6 p. 100, scorie épaisse qui retient de l'argent ; la coupelle est craquelée.

881. Bi. — Oxydé et coupellé comme le plomb ; l'alliage étant très fluide, il y a une perte d'argent plus grande par imbibition de la coupelle.

882. Sn. — Au-dessus de 15 à 20 p. 100, la coupellation est impossible ; il faut ajouter un excès de plomb.

883. Al. — La coupellation n'est possible que si la proportion d'Al est faible.

884. Iridium. — Reste dans le culot d'argent.

885. Remarques. — I. Lorsque la chaleur est insuffisante le bouton se glace, il se recouvre de litharge cristallisée. On peut essayer de sauver l'opération en augmentant la température et en ajoutant un peu de plomb. Si, malgré tout, le bouton ne se découvre pas l'essai est perdu.

886. — II. Le plomb d'addition sera exempt d'argent ou tout au moins on devra connaître la proportion d'argent qu'il contient pour en tenir compte dans les essais.

On détermine la teneur d'argent du plomb pur en coupellant 100 grammes de ce métal en trois coupelles. — Vers la fin, lorsqu'il ne reste plus que quelques grammes de plomb dans chaque coupelle, on réunit les boutons en versant le contenu de deux coupelles dans la troisième. — Ou bien on procédera par scorification pour réduire le poids de plomb à coupeller.

887. — III. Les coupelles neuves seront chauffées préalablement.

888. — IV. Il est préférable de n'ajouter l'essai, c'est-à-dire la matière à essayer, que lorsque le plomb est bien fondu et découvert.

889. — V. Temps écoulé entre l'iris et l'éclair.

Alliage à 900	30 ou 35''
— à 200	10 à 15'

On peut déterminer la production de l'éclair par un petit choc donné avec les pinces contre la tablette du moufle.

890. — VI. Le plus souvent le rochage est dû à un excès de plomb.

En effet, le rochage est d'autant plus intense que l'argent est plus affiné. Le cuivre empêche ou atténue le rochage.

891. — VII. Quand l'essai est trop chauffé, le métal roche beaucoup, le bouton se détache mal, il n'est pas sphérique : *résultat faible*.

892. — VIII. Quand l'essai a été passé trop froid, la surface du bouton est piquée, les bords sont aplatis, le bouton se détache mal, le fond est lisse. *Résultat trop fort*, par suite du plomb ou du cuivre qui restent.

893. — IX. Essai avec trop de plomb, bouton sphérique, *résultat faible*, rochage très fort.

894. — X. Essais avec trop peu de plomb, le bouton ne fait pas l'éclair, il est plat, se détache mal, on aperçoit des taches cuivreuses à la surface. *Essai fort*, on peut ajouter 1 ou 2 grammes de plomb et coupeller de nouveau.

895. — XI. Le chauffage peut être fort dès le début et vers la fin.

896. — XII. Un essai à faible titre exige une chaleur plus forte.

897. — XIII. Eviter de laisser des grenailles métalliques sur les parois de la coupelle. On les rassemblera en inclinant la coupelle de façon à baigner les globules dans le métal fondu qui les absorbe.

898. — XIV. L'essai passé avec trop peu de plomb retient du cuivre que l'on peut caractériser.

899. — XV. L'essai passé trop froid donne des résultats trop forts, car il retient du plomb et du cuivre.

900. — XVI. Pour les matières pauvres, on peut employer moins de plomb (8 à 11 au lieu de 16) à condition de l'ajouter peu à peu.

901. Dosage de l'argent dans divers produits métallurgiques
Essais des lingots d'argent (d'après BERINGER).

Faire un essai préliminaire pour déterminer la quantité de plomb à ajouter. On fait quatre essais réels et deux témoins qui sont préparés en pesant la quantité d'argent fin indiquée par l'essai préliminaire, la quantité de cuivre voulue pour compléter à 1 gramme et le plomb nécessaire. Les coupelles contenant les deux témoins sont intercalées, comme le montre la figure 136, entre les coupelles qui contiennent les essais réels. Coupeller soigneusement et peser les boutons. On ajoute à la moyenne des essais réels la perte moyenne subie par les deux témoins.

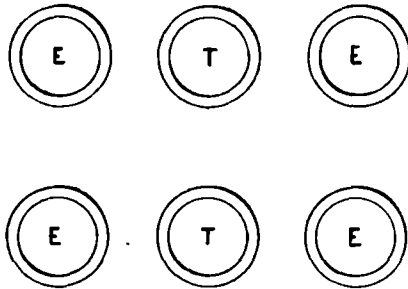


Fig. 136. — Disposition des essais réels et des témoins dans le moufle.
Environ 1/4 grandeur.

902. *Nota.* — a. Toutes les fois que l'on passe simultanément plusieurs essais d'argent, il faut avoir soin de laisser entre deux essais consécutifs un certain laps de temps afin que les coupellations ne se terminent pas en même temps pour tous les boutons. Il est alors plus facile de surveiller soigneusement les essais pendant la période critique de la solidification pour éviter le rochage.

903. — b. Malgré tout, les essais par voie sèche sur les lingots et les alliages très riches en argent ne sont pas très précis. Il vaut mieux y doser l'argent par la voie humide (procédé de GAY-LUSSAC).

904. *Dosage de l'argent dans le cuivre.* — On emploiera de préférence la voie mixte, c'est-à-dire que l'on dissoudra le métal dans l'acide nitrique et que l'on y précipitera l'argent par l'acide chlorhydrique. Le chlorure ainsi formé sera recueilli, fondu avec du carbonate de soude, de la litharge et un peu de tartre pour obtenir un culot de plomb que l'on coupellera.

Mais on peut aussi opérer exclusivement par la voie sèche. A cet effet,

on coupelle 3 grammes de métal avec 30 grammes de plomb; après quinze minutes de coupellation on ajoute 20 grammes de plomb et on continue jusqu'à élimination complète du plomb et du cuivre. On pèse le bouton d'argent. La perte est d'environ 5 à 6 p. 100 de l'argent présent. On pourra retrouver l'argent perdu en fondant la partie imbibée de la coupelle dans un grand creuset avec :

Carbonate de soude	30 grammes
Borax	30 —
Spath-fluor	10 —
Charbon de bois	0 ^{gr} ,500

Notz. — Composition de charge à rapprocher de celle qui a déjà été donnée (§ 844 renvoi).

Coupler le bouton de plomb, ajouter encore 10 grammes de plomb vers la fin de l'opération, peser l'argent en additionnant le poids fourni par les deux boutons et tenant compte de l'argent contenu dans le plomb d'addition.

Dans un essai qui a fourni 0^{gr},1977 d'argent, on a trouvé :

$$\left. \begin{array}{l} 1^{\text{er}} \text{ bouton } 0^{\text{gr}},1867 \\ 2^{\text{e}} \text{ bouton } 0,0110 \end{array} \right\} = 0^{\text{gr}},1977$$

905. Dosage de l'argent dans un alliage de plomb et d'étain. — On introduit dans un creuset de terre (au fond duquel on a mis une pincée de bicarbonate de soude) 50 grammes de l'alliage. On place le creuset dans le four, on chauffe au rouge, on ajoute alors 30 grammes de nitre en plusieurs fois. Après chaque déflagration on détruit, à l'aide d'une tige de fer, la croûte qui recouvre l'alliage. On ajoute ensuite 30 grammes de borax et quelques instants après 30 grammes de bicarbonate de soude. On élève la température jusqu'à fusion complète. On enlève le creuset du feu, on le laisse refroidir, on le casse et on coupelle le culot.

On pile la scorie et on la fond à nouveau avec un mélange de 30 grammes de litharge et 3 grammes de fécule. On coupelle aussi le second culot.

906. Dosage de l'argent dans un alliage de plomb et d'antimoine (plomb dur). — *a.* Mettre 100 grammes de plomb dur dans un creuset de terre, faire fondre et y projeter à plusieurs reprises un mélange de 5 grammes de nitre et 5 grammes de borax qui oxyde les métaux étrangers. Quand une nouvelle addition de nitre ne produit pas

de déflagration, on verse 20 grammes de bicarbonate de soude et on donne un coup de feu. On casse le creuset et on couplelle le culot.

907. — *b*. Ces plombs sont fondus avec excès de litharge, suivant la proportion d'antimoine contenu. L'antimoine réagit sur l'oxyde de plomb pour réduire une quantité de plomb équivalente pendant que l'oxyde d'antimoine formé se scorifie. Le plomb ainsi obtenu est couplellé. Ce procédé donne de bons résultats.

908. *Triple alliage provenant de la désargentation du plomb par le zinc* (Pb. Zn. Ag).

Essai pour argent. — 25 grammes d'alliage sont attaqués par AzO^3H et acide tartrique; étendre, filtrer, précipiter Pb et Ag par HCl étendu, en faible excès. — Filtrer, sécher et réduire avec le fondant ordinaire et 20 grammes de litharge. Coupeller.

Essais d'argent par la voie humide.

909. *Avant-propos.* — Les procédés gravimétriques (avec pesée du chlorure d'argent) et électrolytiques sont peu pratiqués pour le dosage de l'argent dans les alliages et produits d'usine; on emploie généralement les procédés volumétriques qui donnent rapidement des résultats très précis. Nous en décrirons deux qui ont été sanctionnés par l'expérience, savoir :

A. Le procédé de GAY-LUSSAC par le chlorure de sodium ;

B. Le procédé de CHARPENTIER par le sulfocyanure d'ammonium .

A. — Procédé de Gay-Lussac par le sel marin ¹.

910. *Principe.* — Ce procédé repose sur la précipitation de l'argent à l'état de chlorure par le sel marin, tandis que dans les mêmes conditions le cuivre reste sous forme de chlorure soluble. On ajoute peu à peu à la solution d'argent une liqueur titrée de chlorure de sodium jusqu'à ce que celle-ci cesse de produire un précipité de chlorure.

911. LIQUEURS NÉCESSAIRES. — 1° *Liqueur normale de chlorure de sodium*, dont 100 centimètres cubes précipitent 1 gramme d'argent pur. Donc 1 centimètre cube = 0^{gr},010 Ag ;

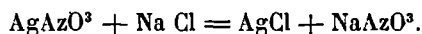
¹ D'après l'ouvrage de MM. RICHE et GÉLIS, *l'Art de l'Essayeur*.

2° *Liquueur décime de sel marin.* — Dont 1 centimètre cube = 0^{sr},001 Ag ;

3° *Liquueur décime d'argent.* — Dont 1 centimètre cube = 0^{sr},001 Ag.

1° *Préparation de la liqueur normale de sel.*

912. D'après la réaction qui représente la précipitation :



Il faut 0^{sr},5417 de NaCl pour précipiter 1 gramme d'argent.

Si l'on possédait du sel marin chimiquement pur, on pourrait donc préparer une liqueur normale de sel en dissolvant 5^{sr},417 de sel marin dans l'eau distillée et amenant le volume de la liqueur à 1 litre.

913. *Procédé employé à la monnaie de Paris pour préparer la solution normale de sel en partant d'une solution aqueuse saturée de sel.* — On admettra qu'il s'agit de préparer 10 litres de solution normale de sel. A cet effet on introduit dans un flacon de 4 ou 5 litres 3 ou 4 kilogrammes de sel marin en poudre, aussi pur que possible, et on achève de remplir presque complètement le flacon avec de l'eau. On laisse en contact pendant quelques jours en agitant fréquemment de manière à saturer l'eau avec le sel dont il doit rester un excès au fond du flacon.

On filtre cette liqueur saturée et on la conserve dans un flacon bien bouché. Pour déterminer la proportion de sel entré en dissolution, on prend 100 grammes de cette liqueur dans une capsule de porcelaine tarée et on évapore à sec. On pèse de nouveau et on remet à sécher jusqu'à ce que deux pesées consécutives donnent le même poids. On obtient ainsi le poids de sel que renferment 100 grammes de la solution saturée.

Exemple. — On a trouvé que 100 grammes de la liqueur contiennent 25 grammes de sel. Or, 100 centimètres cubes de la solution normale doivent contenir 0^{sr},5417 de sel; on aura donc, si l'on veut préparer 10 litres de solution :

$$\frac{25}{100} = \frac{54^{\text{sr}},17}{x}, \text{ d'où } x = 216^{\text{sr}},7$$

On prendra donc 216^{sr},7 de liqueur saturée auxquels on ajoutera la quantité d'eau nécessaire pour faire 10 litres.

914. *Vérification du titre.* — Dissoudre 1 gramme d'argent fin dans

les conditions ordinaires de l'essai réel (voir § 919). Ajouter 100 cent. cubes de la liqueur de sel à vérifier. Trois cas peuvent se présenter :

1° La quantité de liqueur est exactement suffisante pour précipiter l'argent. Cas très rare.

2° La liqueur est trop faible. Dans ce cas une addition ultérieure de liqueur décime de sel produit un précipité. On détermine alors la quantité de liqueur décime qu'il faut ajouter pour précipiter complètement l'argent.

Supposons que la liqueur soit trop faible de 15 millièmes. Cela signifie que 100 centimètres cubes de cette liqueur ne précipitent que 985 milligrammes d'argent.

On calcule comme suit la quantité de liqueur saturée à ajouter pour avoir une liqueur normale.

$$\frac{985}{216,7} = \frac{15}{x} \text{ d'où } x = 3^{\text{r}},3$$

On pèsera donc 3^{rs},300 de liqueur saturée de sel que l'on ajoutera à la liqueur essayée et on obtiendra une liqueur normale.

3° La liqueur est trop forte. Dans ce cas une addition ultérieure de sel ne produira pas de précipité ; mais on en obtient un en ajoutant de la liqueur décime d'argent.

Exemple. — On a ajouté 10 centimètres cubes de la solution décime d'argent, puis 7 centimètres cubes de la liqueur décime de sel pour précipiter la totalité de l'argent ; il a donc fallu ajouter en réalité 10^{cs} — (7 + 1) = 2 centimètres cubes de liqueur d'argent, ce qui revient à dire que 100 centimètres cubes de la liqueur essayée précipitent 1002 d'argent. On calcule comme suit la quantité d'eau à ajouter :

$$\frac{1002}{10} = \frac{2}{y} \text{ d'où } y = 0^{\text{r}},01996$$

Soit 20 grammes d'eau à ajouter. On mettra de préférence 22 grammes pour que la liqueur soit plutôt faible que forte.

Nota. — On pourra également manœuvrer de façon à obtenir une liqueur trop forte que l'on ramènera au titre normal par dilution, d'après les calculs suivants qui sont empruntés à l'ouvrage de M. DE KONINCK.

915. — A. Soient T, le titre primitif ;

T', le titre à obtenir, plus petit que T ;

V, le volume exprimé en centimètres cubes de la solution à préparer ;

x, le volume nécessaire de la solution première,

Le poids de substance qui devra être contenu dans V ou correspondre à ce volume de solution finale est égal à $T'V$, celui de la substance contenue dans $x = Tx$.

Or, la dilution ne change rien au poids de la substance.

Donc $Tx = T'V$.

D'où $x = \frac{T'V}{T}$. Il faudra donc mesurer un volume x et l'amener, par dilution, au volume V .

916. — *B.* On peut aussi opérer en calculant la quantité d'eau y à ajouter à un volume x donné de la solution première pour l'amener au titre voulu. On a :

$$(V + y) T' = VT = T'V + T'y = VT$$

$$yT' = \frac{TV - T'V}{T'}$$

2° Préparation de la liqueur décime salée.

917. Prendre 100 centimètres cubes de la liqueur normale et diluer à 1 litre avec de l'eau.

3° Préparation de la liqueur décime d'argent.

918. Dissoudre 1 gramme d'argent fin dans 10 centimètres cubes d'acide nitrique à 32° B. et diluer à 1 litre avec de l'eau distillée.

919. Pratique de l'essai. — En principe, il faut toujours opérer sur une quantité d'argent très voisine de 1 gramme avec une tendance à dépasser de quelques millièmes. De cette façon il suffit d'ajouter quelques centimètres cubes de liqueur décime salée pour achever l'essai.

Si l'on ne connaît pas le titre approximatif de l'alliage, on fait un essai préliminaire, sur 0^{sr},100, par la coupellation (voir § 869).

Supposons que l'essai préliminaire ait indiqué le titre de 745.

On dira : $\frac{745}{1000} = \frac{1000}{x}$ d'où $x = 1^{\text{sr}},342$. Il faudra donc prendre 1^{sr},342 de l'alliage pour obtenir 1 gramme d'argent.

L'alliage pesé est introduit dans un flacon de 250 centimètres cubes bouché à l'émeri. On y ajoute 10 centimètres cubes d'acide nitrique à 32° B. et on chauffe progressivement au bain-marie. Quand la dissolution est achevée, on chasse les vapeurs nitreuses avec un soufflet dont la tuyère est munie d'un tube de verre recourbé à angle droit et maintenu au moyen d'un bout de tuyau de caoutchouc. Il faut éviter d'aspirer les vapeurs nitreuses dans le soufflet qui serait rapidement détérioré ;

pour cela, après avoir soufflé, on retire le tube du flacon afin d'aspirer de l'air pur, puis on introduit de nouveau le tube dans le flacon pour souffler.

On porte ensuite le flacon sous la burette de STAS (voir fig. 137) et on y fait couler 100 centimètres cubes de liqueur salée; on agite bien et on laisse déposer le chlorure d'argent. Dès que la liqueur est éclaircie, on ajoute 1 centimètre cube de solution décime salée.

920. Premier cas. — Il y a précipitation. On agite et on attend que le dépôt soit fait; puis on fait de nouvelles additions de liqueur salée. Lorsque celle-ci ne produit plus de trouble, on cesse les additions et on ne tient pas compte du dernier centimètre cube: de plus, comme ce dernier peut n'avoir pas été complètement employé, on ne le compte que pour un demi.

921. Exemple. — Versé utilement 5 centimètres cubes de liqueur décime salée, on compte 1005 ou 1004,5.

Soit 1004,5 d'argent dans 1^{er},345 d'alliage. On calculera comme suit le titre de l'alliage $\frac{1345}{1004,5} = \frac{1004,5 \times 1000}{1345} = 746,84$.

922. Deuxième cas. — 1 centimètre cube de liqueur salée ne produit pas de précipitation.

Donc $\text{Ag} < 1000$.

Ajouter 10 centimètres cubes de liqueur décime d'Ag et on revient avec la liqueur décime salée.

Supposons que l'on ait :

1 centimètre cube liqueur décime salée + 10 centimètres cubes liqueur décime argent + 6 centimètres cubes liqueur décime salée; on aura :

$$(1 + 5,5) = 6,5 \text{ liqueur salée.}$$

Il a donc fallu employer : $10 - 6,5 = 3,5$ liqueur d'Ag.

Donc, 1,345 d'alliage contient $1000 - 3,5 \text{ Ag} = 996,5$.

On aura donc $\frac{1345}{996,5} = \frac{1000}{x}$ ou $\frac{996,5 \times 1000}{1345} = 740,89$.

Appareils employés.

923. 1^o Réservoir à chlorure de sodium. — On prendra pour contenir la liqueur salée un flacon de 5 ou 10 litres et même davantage, disposé de la même façon que le flacon à chlorure stanneux employé pour le dosage du fer (voir fig. 143) avec cette différence qu'il sera inutile dans

le cas présent de conserver la liqueur dans une atmosphère d'acide carbonique. Il suffit donc d'amorcer le tube de vidange formant siphon et de le mettre en communication avec la burette par un tube de caoutchouc.

924 2° *Burette de Stas* (fig. 137). — C'est une burette jaugée exactement à 100 centimètres cubes. Pour la remplir on ouvre le robinet de communication avec la liqueur salée, celle-ci s'élève dans la pipette ; quand elle est pleine, on ferme avec l'index de la main gauche l'extrémité supérieure et on détache le tube de caoutchouc. On place sous la burette le flacon de titrage et en retirant le doigt on laisse la liqueur s'écouler dans le flacon.

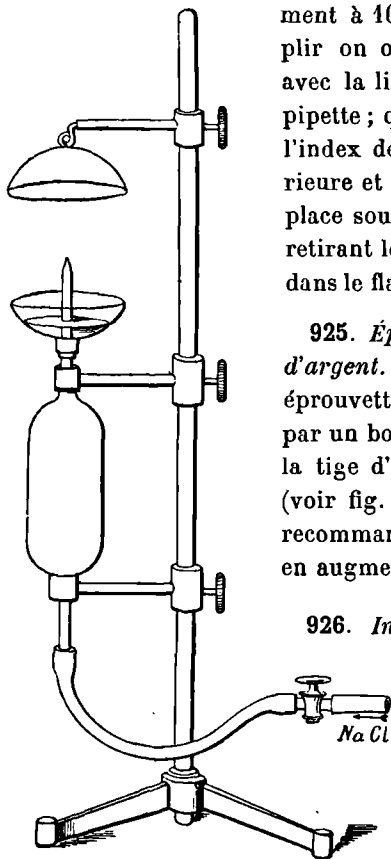


Fig. 137. — Pipette de Stas, modifiée.
Environ 1/5 grandeur.

925. *Éprouvette à liqueur décime de sel et d'argent*. — On prendra de préférence des éprouvettes à pied assez hautes et terminées par un bouchon de caoutchouc par lequel passe la tige d'une pipette à ampoule de *HOУЗКАУ* (voir fig. 109). Ce système de pipette est très recommandable, car il facilite les lectures tout en augmentant la sensibilité des opérations.

926. *Installations diverses*. — Dans les laboratoires où l'on doit exécuter de nombreux essais, on dispose les flacons d'attaque dans des paniers spéciaux qui sont ensuite placés dans un agitateur à ressort qui permet d'éclaircir simultanément 10 à 12 essais (voir *l'Art de l'Essayeur*, de M. RICHE).

927. *Remarques*. — I. *Témoin*. — Pour chaque série d'essais journaliers faire un essai sur 1 gramme d'Ag fin. Si la liqueur est faible, l'essai précipitera avec 1 ou 2 centimètres cubes de la liqueur salée ; par exemple : on retranchera 1 ou 2 milligrammes. Si la liqueur est trop forte d'autant, on ajoutera le même nombre de millièmes au résultat de l'essai. C'est ce que l'on appelle la correction du titre.

928. — II. *Essai approximatif par voie humide*. — a. Si l'on possède une

indication permettant de fixer les limites du titre, entre 800 et 900 par exemple, on fait un essai sur la teneur la plus faible et on ajoute ensuite de la liqueur salée diluée par 10 centimètres cubes à la fois. On obtient une approximation de 0,005 milligrammes.

b. Si l'on est dépourvu de tout renseignement, on pèse 1 gramme d'alliage et on ajoute de la liqueur salée normale par 10 centimètres cubes à la fois et on se trouve ramené au cas (a).

c. Le moyen le plus simple consiste à déterminer la teneur approchée par le procédé de M. CHARPENTIER au moyen d'une liqueur titrée de sulfocyaure d'ammonium (voir § 938).

929. — III. Faire les essais de titrage autant que possible à l'abri de la lumière solaire directe.

930. *Tables de Gay-Lussac pour éviter les calculs.* — Elles ont pour but de fournir :

1° Le poids de l'alliage à employer, d'après le titre approximatif, pour avoir 1 gramme d'Ag ;

931. — 2° Le titre en fin de l'alliage dans les cas qui peuvent se présenter : (α) addition de liqueur décime salée, (β) addition de liqueur décime d'Ag. (Voir 3^e partie, tableaux S et T, § 2459 et 2460.)

932. *Exemple.* — Titre approximatif 898 On cherche ce titre ou celui qui s'en rapproche le plus dans la colonne O des tableaux marqués *sel marin* S ou *nitrate d'argent* T ; on trouve 869,9 et on lit à côté et à gauche : poids de la prise d'essai 1,115 qui représente le poids d'alliage à prendre.

α. Il a fallu ajouter 4 centimètres cubes de liqueur décime salée.

Dans le tableau *sel marin*, on cherche la colonne 4, et à l'intersection de cette colonne verticale avec la ligne horizontale 1,115, on lit 900,4 qui représente le titre cherché.

Pour 4,5 centimètres cubes on prendrait la moyenne entre les chiffres de la colonne 4 et ceux de la colonne 5, soit 900,4 et 901,3 = 900,85.

β. Il a fallu ajouter de la liqueur décime d'Ag, 3 centimètres cubes par exemple. On cherchera dans le tableau *nitrate d'argent* la colonne 3 et à l'intersection de cette colonne verticale avec la ligne horizontale 1,115 on lira 894,2 qui est le titre cherché.

933. *Alliages à titre faible.* — Pour les alliages de titre inférieur à 500, les tables ne donnent pas d'indication. D'ailleurs dans ce cas on opère indirectement. On ajoute à l'essai assez d'argent fin pour obtenir 1000 d'Ag et, l'essai terminé, on retranche la quantité de fin ajouté.

Exemple. — Titre approximatif 350 ; ajouté 650 de fin. Au titrage il a fallu ajouter 6 de liqueur salée ; on aura donc 1006 d'Ag dont il faut retrancher 650 d'argent ajouté. On a donc : $1006 - 650 = 356$.

Si l'on avait ajouté utilement 3 centimètres cubes de liqueur décime d'Ag, par exemple, on aurait 997 Ag d'où titre $= 997 - 650 = 347$.

934. Influence des métaux étrangers. Mercure. — Il reste parfois quelques millièmes de mercure dans les lingots ; 1 ou 2 milligrammes peuvent passer inaperçus et être comptés comme Ag.

La présence de Hg est révélée par ce fait, que le dépôt se fait mal et que le précipité d'AgCl ne se colore pas à la lumière solaire.

Recommencer l'essai en dissolvant l'alliage dans 5 à 6 centimètres cubes AzO^3H à 32 B, puis on ajoute 30 centimètres cubes AzH^1O étendue de $\frac{1}{3}$ et les 100 centimètres cubes de liqueur salée normale. On n'obtient pas de précipité parce que le chlorure d'argent est soluble dans l'ammoniaque. Ajouter alors 25 centimètres cubes d'acide acétique pur à 8° qui sursature AzH^1O et détermine la production du précipité. Continuer dans les conditions ordinaires ; on obtient de la sorte Ag seul.

DEBRAY préfère chauffer l'argent mercurié pendant une heure dans un petit creuset de charbon de cornue au moufle. Le mercure se dégage ; l'argent fond en un bouton que l'on retire après refroidissement ; on le traite par la méthode ordinaire. Les essais pratiqués sans cette modification donnent à peu près Ag + Hg ; on peut donc évaluer la teneur de Hg.

935. Or. — Jusqu'à 60 et même 80 millièmes ce métal ne nuit pas. Au delà il peut entraver la dissolution de l'alliage.

936. Platine. — Il agit comme l'or.

937. Antimoine. — La solution nitrique est trouble, ce qui entrave le titrage de l'argent par la liqueur salée. On y remédie en ajoutant 2 grammes d'acide tartrique dans la solution nitrique trouble et qui s'éclaircit ; on continue l'essai à la manière ordinaire.

B. — Procédé Charpentier par le sulfocyanure d'ammonium.

938. — Ce procédé est généralement désigné sous le nom de procédé VOLHARD. Cependant la priorité a été nettement établie par M. RICHE et appuyée par M. DE KONINCK.

M. CHARPENTIER a publié en 1871, dans les *Comptes rendus de l'Acadé-*

mie des Sciences, le principe de cette méthode de dosage de l'argent par le sulfocyanure. La publication de M. VOLHARD sur la même question a paru en 1874 dans le journal *Für praktische Chemie*.

939. Principe. — Précipiter l'argent sous forme de sulfocyanure dans une solution azotique en présence d'un sel de fer au maximum d'oxydation. Lorsque tout l'argent est précipité, il se produit du sulfocyanure de fer qui colore la liqueur en rose, indiquant ainsi le terme de la réaction.

Pratique de l'essai (d'après FRESSENIUS) :

940. PRÉPARATION DES LIQUEURS TITRÉES. — a. *Liqueur de sulfocyanure d'ammonium.* — Dissoudre 7^{gr},5 à 8 grammes de sulfocyanure d'ammonium dans l'eau distillée et porter le volume de la solution à 1 litre.

On pourrait également employer le sulfocyanure de potassium ; mais le sel d'ammonium est généralement plus pur ; il renferme, notamment, moins de chlorure.

941. b. Liqueur titrée d'argent. — Peser exactement 10 grammes d'argent fin (*chimiquement pur*) que l'on dissout au moyen de 160 à 200 centimètres cubes d'acide nitrique de densité 1,2. Après dissolution complète de l'argent, on chasse parfaitement les composés nitreux en chauffant longtemps ; laisser refroidir et étendre la liqueur, afin de porter son volume à 1 litre exactement mesuré. 1 centimètre cube = 0,010 d'Ag.

942. c. Solution saturée à froid d'alun ferrique. Détermination du titre de la liqueur de sulfocyanure. — Avec une pipette jaugée on prélève très soigneusement 50 centimètres cubes de liqueur d'argent (contenant 0^{gr},500 d'argent), que l'on reçoit dans une fiole poire de 500 centimètres cubes ; on étend avec de l'eau à 200 centimètres cubes environ et l'on ajoute 5 centimètres cubes de solution saturée d'alun ferrique, servant d'indicateur. Si la coloration du sel ferrique se fait sentir, on ajoute un peu d'acide nitrique pour la faire disparaître. On verse alors peu à peu la liqueur de sulfocyanure d'ammonium avec une burette. Au début il se forme uniquement un précipité blanc de sulfocyanure d'argent qui reste en suspension et donne à la liqueur une apparence laiteuse. A mesure que l'on ajoute du sulfocyanure chaque goutte produit, en arrivant dans la liqueur d'essai, un nuage rouge de sang qui disparaît par l'agitation du liquide que l'on fait tourner.

dans la fiole. Lorsque l'on approche de la précipitation complète de l'argent, le sulfocyanure d'argent se rassemble en flocons, et le liquide commence à s'éclaircir sans devenir, pourtant, tout à fait limpide tant qu'il reste une trace d'argent en dissolution.

Mais aussitôt que tout l'argent est précipité, le précipité cailleboté se dépose. On ajoute donc, vers la fin, le sulfocyanure goutte à goutte jusqu'à ce que le liquide se soit éclairci en prenant une teinte rose sale ou brunâtre qui ne disparaît plus par l'agitation.

La coloration se reconnaît aisément en regardant par transparence la fiole placée devant une feuille de papier ou un mur blancs et en tournant le dos à la lumière directe. On renouvelle l'essai, les deux résultats obtenus doivent être concordants ; le titre, obtenu en divisant 0^{er},500 par le nombre de centimètres cubes de liqueur de sulfocyanure employé, est voisin de 0,010.

943. Essai réel. — Pour doser l'argent dans les alliages on prend 1 gramme ou 0^{er}, 500 de matière suivant le titre présumé et l'on opère exactement comme il vient d'être dit pour la détermination du titre. Pour dissoudre l'alliage, on prendra de 10 à 20 centimètres cubes d'acide nitrique de densité 1,2.

944. Remarques. — I. La solution nitrique, aussi bien que l'acide ajouté, doivent être exempts d'acide nitreux. Si ce dernier en contenait, on l'en débarrasserait en le chauffant et le conservant à l'abri de la lumière solaire.

945. — II. Il faut opérer le titrage en liqueur bien froide, car, à chaud, l'acide cyanhydrique serait décomposé par l'acide nitrique, ce qui détruirait la coloration produite par le sulfocyanure de fer.

946. — III. La dissolution d'alun de fer doit toujours être en grand excès et toujours à peu près dans la même proportion par rapport à la quantité totale du liquide.

947. — IV. A défaut d'alun de fer, on pourra prendre, comme indicateur, du nitrate de fer.

948. — V. La présence du cuivre dans les alliages ne gêne pas tant que la proportion de cuivre ne dépasse pas 70 p. 100. Avec les alliages plus riches en cuivre, on ajoute un poids connu d'argent pris de façon à ramener la teneur du cuivre au-dessous de 70 p. 100.

949. — VI. La quantité plus ou moins grande d'acide nitrique n'a pas d'influence sensible sur les résultats.

950. — VII. L'alliage essayé ne doit pas contenir de mercure. Le cas échéant, on chassera ce métal par chauffage et volatilisation (voir § 934).

951. — VIII. Le palladium est une cause d'erreur ; il compte comme argent. On peut se trouver averti de sa présence par la coloration brune de la solution.

952. — IX. En présence du nickel et du cobalt, on éprouve quelque difficulté à saisir la réaction finale. On ajoute facilement quelques gouttes de sulfocyanure de trop. On tourne la difficulté en versant, dans la solution, de la liqueur diluée d'argent, jusqu'à la réapparition *très nette* de la couleur pure de la solution de nickel et de cobalt. Cela permet de déterminer l'excès de sulfocyanure ajouté et d'en tenir compte.

953. *Conclusion.* — Les deux procédés volumétriques, par le sel marin ou par le sulfocyanure donnent l'un et l'autre de bons résultats.

Dans les laboratoires où l'on doit faire chaque jour de nombreux dosages *très précis*, on *préfère employer le procédé* par le sel marin.

CHAPITRE IV

ARSENIC

SOMMAIRE

Minerais. — Nomenclature. — Dosage de l'arsenic seul. — Analyse complète du mispickel.

954. Minerais. — On trouve l'arsenic associé à des éléments divers; les espèces minérales les plus répandues sont :

Cobaltine ou *cobalt gris* (CoAsS) ;

Leucopyrite ou *pyrite arsenicale* (FeAs_2) ;

Mispickel (FeAsS) ;

Orpiment (As_2S_3) ;

Réalgar (AsS) ;

Nickéline ou *Kupfernickel* (NiAs).

Dosage de l'arsenic.

955. — Nous allons examiner successivement les méthodes suivantes :

1° Méthode gravimétrique par précipitation à l'aide de la mixture magnésienne ;

2° Méthode par précipitation à l'état d'arséniate d'argent et dosage volumétrique de l'argent par le sulfocyanure de potassium ;

3° Méthode par distillation, pour de très faibles quantités d'arsenic dans les minerais et les métaux.

956. 1° Méthode par la mixture magnésienne. — Attaquer, dans un vase de Bohême recouvert d'un verre de montre, 2 grammes de minerai par 30 centimètres cubes d'acide azotique fumant. Laisser l'attaque se faire à froid au début, chauffer ensuite jusqu'à disparition de vapeurs nitreuses. Ajouter 30 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu (1 : 1), retirer le verre de montre après l'avoir lavé, évaporer à fumées blanches d'acide sulfurique. Laisser refroidir, verser 100 centimètres cubes d'eau

froide, chauffer pour dissoudre les sulfates et arséniate solubles. Faire tomber dans un ballon jaugé de 200 centimètres cubes et parfaire le volume après refroidissement.

Filtrer sur filtre sec, prélever 50 centimètres cubes de liquide correspondant à 0^{sr},500 de minerai, verser dans un verre à pied de 250 centimètres cubes; ajouter 5 grammes d'acide citrique et 50 centimètres cubes d'ammoniaque. Laisser refroidir et additionner de 15 centimètres cubes de mixture magnésienne. Agiter pour favoriser la formation du précipité d'arséniate ammoniaco-magnésien, laisser déposer pendant douze heures.

Filtrer, laver à l'eau ammoniacale au tiers, sécher. — Détacher aussi bien que possible le précipité du filtre; remettre ce dernier dans un entonnoir et dissoudre ce qui reste adhérent, à l'aide d'acide azotique en recevant le liquide dans une capsule de porcelaine tarée. Évaporer, ajouter la portion principale du précipité, calciner en commençant à très basse température afin d'éviter toute réduction. Peser.

$$\text{Mg}^2\text{As}^2\text{O}^7 \cdot \times 0,4841 = \text{As}.$$

Le précipité d'arséniate ammoniaco-magnésien étant très légèrement soluble dans l'eau ammoniacale on pourra tenir compte d'une constante de solubilité en ajoutant 1 milligramme par 40 centimètres cubes de liquide total.

957. 2^o Méthode par précipitation à l'état d'arséniate d'argent et dosage volumétrique de l'argent par le sulfocyanure de potassium.

Prendre 0^{sr},500 de matière porphyrisée, mélanger très intimement dans un mortier avec 5 grammes d'un mélange d'une partie d'azotate de potassium pur avec 2 parties de carbonate de sodium pur.

Introduire la matière dans un creuset de platine au fond duquel on a mis 2 grammes du mélange de carbonate de sodium et d'azotate de potassium. Recouvrir le tout avec 4 grammes du même mélange.

Chauffer très doucement; fondre en une demi-heure environ. Continuer la fusion pendant un quart d'heure en agitant avec un fil de platine.

Reprendre la matière fondue par l'eau bouillante. Filtrer dans une fiole conique de 750 centimètres cubes, laver à l'eau bouillante. Le filtrat, d'environ 400 centimètres cubes, est acidifié par l'acide azotique. Faire bouillir pour chasser l'acide carbonique et les produits nitreux.

Refroidir, neutraliser par la potasse en présence de phénolphtaléine jusqu'à teinte rouge persistante que l'on fait disparaître par l'addition de 2 à 3 gouttes d'acide acétique.

Ajouter 10 centimètres cubes de solution de nitrate d'argent à 50 grammes par litre. Il se produit un précipité lourd d'arséniate d'argent couleur rouge brique.

Laisser déposer à douce température jusqu'à ce que la liqueur soit claire. Filtrer, laver à l'eau froide, jusqu'à élimination complète du nitrate d'argent.

Dissoudre sur filtre l'arséniate d'argent par $\frac{\text{AzO}^3\text{H}}{3}$, recueillir la liqueur dans un vase à précipité, laver complètement, titrer au sulfo-cyanure de potassium, avec quelques gouttes d'alun ferrique comme indicateur.

Liquueur déci-normale KC_3S^2 — 1 centimètre cube $\equiv 0,0025$ As.

958. 3^o Méthode par distillation. — Attaquer 3 grammes de minéral, dans une capsule de porcelaine ($D = 110 \text{ m/m}$), par 20 centimètres cubes d'acide azotique fort, chauffer au bain de sable pendant 10 minutes, ajouter 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort et évaporer à sec. Ajouter 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort et faire une deuxième évaporation à sec, afin de chasser tout l'acide azotique.

Reprenre par 20 centimètres cubes d'HCl, faire tomber dans un ballon de 60 centimètres cubes, laver la capsule avec 20 centimètres cubes de protochlorure de fer (à 50 grammes de fer par litre), compléter le volume à 60 avec de l'acide chlorhydrique étendu.

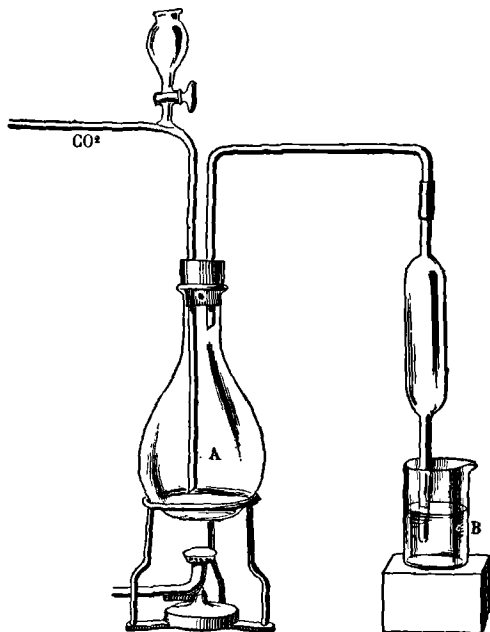
Filtrer sur filtre sec et prélever 50 centimètres cubes de liquide, correspondant à 2^{es},500 de minéral.

Fig. 138. — Appareil pour distillation de l'arsenic.

Environ 1/3 grandeur.

Faire tomber dans le ballon A, ajouter 50 centimètres cubes d'HCl fort et chauffer. Le distillat est reçu dans le vase B renfermant 50 centimètres cubes d'eau froide.

L'arsenic, se trouvant dans la liqueur à l'état d'arséniate, est réduit par le chlorure ferreux à l'état de chlorure arsénieux qui distille et vient se condenser dans l'eau du vase.



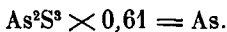
Pour activer la distillation et éviter les soubresauts du liquide du ballon, on y fait passer un courant lent d'acide carbonique.

Lorsque le volume est réduit à environ 30 centimètres cubes, on éteint le brûleur, laisse refroidir. On ajoute au liquide du vase une pincée de sulfure de zinc précipité pur, l'hydrogène sulfuré produit précipite l'arsenic à l'état de sulfure.

On remplace le vase par un semblable contenant 50 centimètres cubes d'eau froide, ajoute 10 centimètres cubes de protochlorure de fer et 50 centimètres cubes d'HCl fort dans le ballon servant d'alambic et on procède à une deuxième distillation.

Précipiter le distillat par le sulfure de zinc et, s'il y a de l'arsenic en quantité appréciable, faire une troisième distillation dans les mêmes conditions.

Le sulfure d'arsenic provenant des différentes distillations est réuni, filtré sur filtres équilibrés, lavé à l'eau froide, ensuite à l'alcool, à l'éther au sulfure de carbone (pour enlever l'excès de soufre), de nouveau à l'éther et à l'alcool. Dessécher à 100° C et peser.



959. Remarque. — Cette dernière méthode ne s'applique que lorsque les minerais renferment moins de 1 p. 100 d'arsenic; au-dessus de cette teneur il faudrait faire un trop grand nombre de distillations pour séparer tout l'arsenic.

ANALYSE COMPLÈTE DU MISPICKEL.

960. Attaquer 2^{sr}, 500 de minerai, dans un vase de Bohême par 50 centimètres cubes d'acide azotique fumant et 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort. Laisser l'attaque se faire à froid au début, chauffer ensuite pour compléter l'attaque. Transvaser dans une capsule de porcelaine de 140 ^m/_m de diamètre; évaporer à sec.

Prendre par 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort et 40 centimètres cubes d'eau. Chauffer jusqu'à ce que tout ce qui est soluble soit dissous. Étendre avec 50 centimètres cubes d'eau chaude, filtrer, laver à l'eau bouillante, sécher, calciner et peser le résidu siliceux.

Le liquide de filtration est reçu dans un ballon jaugé de 250 centimètres cubes dont on parfait le volume après refroidissement.

Prélever 100 centimètres cubes, correspondant à 1 gramme de minerai, réduire par le bisulfite de sodium ou mieux par l'hyposulfite de sodium, faire passer l'hydrogène sulfuré pour séparer As, Sb, Cu, Pb, Bi à l'état de sulfures.

Filtrer les sulfures, les traiter par une solution étendue de soude afin de dissoudre As et Sb. Les sulfures de Cu, Pb, Bi sont séparés par les moyens habituels.

Le liquide filtré des sulfures est porté à l'ébullition pour chasser l'excès d'H₂S, additionné d'acide azotique pour peroxyder le fer.

Laisser refroidir, ajouter un excès d'ammoniaque, filtrer l'hydrate ferrique que l'on met à sécher, calcine, pèse, redissout dans l'acide chlorhydrique et titre par le permanganate, après réduction par le zinc.

La liqueur ammoniacale séparée du fer est reçue dans un ballon de 500 centimètres cubes.

Dans 250 centimètres cubes on dosera CaO + MgO et dans les 250 centimètres cubes restant on recherchera Zn + Ni + Co.

Le soufre se dose par fusion au peroxyde de sodium sur une prise spéciale de 0^{sr},625 de minerai. Opérer dans une capsule de nickel. Reprendre par l'eau, faire 250, filtrer. Prélever 200 centimètres cubes, acidifier par HCl, porter à l'ébullition et précipiter par un excès de chlorure de baryum.

Doser l'arsenic par précipitation à l'état d'arséniate ammoniacomagnésien.

CHAPITRE V

BISMUTH

SOMMAIRE

Minerais. — Nomenclature. — Essais. — Analyse. — Voie humide : gravimétrique, électrolytique, colorimétrique.

MINERAIS

961. Nomenclature. — *Bismuth natif.* — C'est du bismuth à peu près pur : densité, 9, 72.

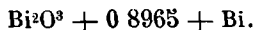
Bismuthite. — Hydrocarbonate de bismuth trouvé à Meymac (Corrèze).

Bismuthine. — Sulfure de bismuth de tous points analogue à la stibine.

Minerais artificiels. — Quand on couple du plomb argentifère contenant du bismuth, ce dernier s'oxyde en dernier lieu, de telle sorte que si l'on recueille les dernières litharges et que l'on réduise par le charbon, le métal obtenu est un alliage de bismuth et de plomb qui peut être enrichi en bismuth par une nouvelle coupellation.

962. Dosage du bismuth seul. — A. *Procédé gravimétrique.* — Le minerai est traité par l'acide nitrique et on sépare la gangue et tous les métaux étrangers par la méthode courante.

Le bismuth se trouvant, finalement, en solution nitrique, on ajoute du carbonate d'ammoniaque en léger excès et on fait bouillir. Le précipité est filtré, lavé avec de l'eau chaude, calciné et pesé sous forme de Bi_2O_3 , brun à chaud et jaune à froid.



963. Nota. — On pourrait aussi fondre l'oxyde avec le cyanure de potassium et peser le culot de bismuth métallique ; mais souvent ce dernier adhère au fond du creuset.

964. B. Procédé électrolytique. — On obtient par l'électrolyse des solutions de Bi un dépôt peu adhérent et très altérable.

965. C. Procédés volumétriques. — Trois méthodes principales peuvent être employées :

1° Précipitation du bismuth par un excès de chromate alcalin et détermination de l'acide chromique ajouté en excès ;

2° Précipitation du bismuth par l'oxalate d'ammoniaque, filtration et titrage de l'oxalate de bismuth ;

3° Précipitation de Bi *en liqueur acétique*, par l'acide iodique ; on obtient un iodate de bismuth et on détermine l'excès d'acide iodique en le décomposant par l'acide sulfurique et l'iodure de potassium et dosant, au moyen de l'hyposulfite de soude, l'iode mis en liberté.

966. D. Procédé colorimétrique (BERINGER, *A text book of assaying* p. 183-184).

Principe. — L'iodure de bismuth se dissout dans un excès d'iodure de potassium en donnant une solution jaune qui se confond avec celle de l'iode, mais qui ne disparaît pas par ébullition avec l'acide sulfureux.

L'intensité de la coloration jaune est proportionnelle à la quantité de bismuth présent.

Nota. — Cette méthode, dont nous indiquons seulement le principe, est uniquement applicable au dosage de très petites quantités de bismuth.

967. Analyse complète des minerais complexes de bismuth (d'après FRESSENIUS). — I. 2 à 5 grammes de minerai sont traités par AzO^3H ($D = 1.2$), d'abord à froid et ensuite à chaud. Ajouter AzO^3H fort s'il y a lieu et filtrer. S'il y a un résidu, il est traité à chaud avec HCl contenant de l'acide tartrique. On filtre et lave complètement la gangue (pouvant contenir de l'or que l'on recherche en dissolvant avec eau régale).

968. — II. Solution chlorhydrique du résidu précipitée à 70° par H^2S et garder (*a*).

969. — III. Dans solution nitrique (I) verser HCl et, à froid, on passe un courant de H^2S . Filtrer, laver avec H^2O contenant H^2S et traiter à chaud le filtre avec le précipité (*b*) auquel on ajoute (*a*) par K^2S . — Étendre, filtrer et séparer par HCl les sulfures du sixième groupe (précipité *c*).

970. — IV. Sulfures métalliques du troisième groupe (résidu du traitement par K^2S) sont dissous dans AzO^3H , on filtre, on incinère le filtre dont la cendre est traitée par AzO^3H et on joint la solution à la liqueur

principale. Résidu : PbSO_4 , vérification par l'acétate d'ammoniaque. Liqueurs nitriques, réunies, additionnées de Na_2CO_3 pour neutraliser jusqu'à formation d'un précipité permanent; puis on ajoute KCy , on laisse digérer assez longtemps à douce température et on filtre.

On dissout dans AzO^3H le précipité final de carbonate de plomb et Bi, puis on sépare Bi et Pb.

971. — V. Dans la liqueur filtrée (en IV) contenant KCy on recherche Ag, Cu et un peu de Bi qui peut y rester. A cet effet on ajoute K_2S qui précipite Ag et Bi sous forme de sulfures. Dans la liqueur on trouve Cu.

972. — VI. Le liquide, séparé (en III) par décomposition de K_2S avec HCl , contient les métaux du quatrième groupe et parfois un peu d'As. Évaporer à siccité avec SO^2H^2 , reprendre par HCl et faire passer H_2S à chaud ($70^\circ\text{C}.$) pour précipiter As (*d*), puis dans la liqueur on dose Fe, Co, Ni, Zn.

973. — VII. On rassemble les précipités *c* et *d* et on dose Sb et As.

974. — VIII. *Soufre*. Prisé spéciale comme pyrites.

975. — IX. *Tellure* :

a. *Recherche qualitative* (WAHLER). — Traiter le minerai dans creuset brasqué avec 7 fois son poids de tartre, reprendre par H_2O ; s'il y a du tellure de K : liqueur rouge.

976. b. *Dosage dans les minerais tellurés*. — Traiter le minerai en poudre impalpable par une solution de potasse chaude et concentrée. Faire passer Cl qui transforme Te et S en acides sulfurique et tellurique qui restent unis à K_2O . Après filtration faire bouillir la liqueur avec excès d' HCl qui transforme le tellurite en tellure avec dégagement de Cl ; puis on fait passer SO^2 qui sépare Te.

Métal et alliages.

On a rarement l'occasion d'analyser le bismuth métallique; le cas échéant, on suivra la méthode générale.

Recherche de l'or et de l'argent dans le bismuth métallique.

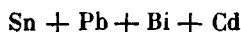
977. D'après M. E. A. SMITH, on détermine l'or et l'argent par la coupellation directe de 30 à 35 grammes de métal, exactement comme s'il s'agissait de coupler un culot de plomb.

Sur quatre échantillons examinés, M. E. SMITH a trouvé :

Au de	3 grammes à	110 grammes à la tonne
Ag de	715 —	à 3 ^{es} ,310 —

978. Alliages. — Le bismuth entre dans la composition d'un grand nombre d'alliages dont il augmente la fusibilité.

Le métal de Wood est composé de :



Les proportions relatives de ces divers métaux pouvant être déterminées comme suit :

Traiter 1 gramme de l'alliage par un excès d'acide nitrique. Quand la décomposition paraît complète, on évapore à sec au bain-marie et on reprend par l'acide nitrique. On filtre pour séparer l'*acide stannique* qui est ensuite calciné et pesé. Mais l'acide stannique ainsi pesé contient toujours de l'oxyde de plomb et du bismuth. Pour l'en purifier on fond le mélange d'oxydes au creuset de porcelaine avec un excès de carbonate de soude et de soufre. On reprend par l'eau et on filtre. Les sulfures de Pb et Bi restent sur le filtre, tandis que l'étain à l'état de sulfosel de soude passe dans la liqueur, dont on le sépare par les moyens ordinaires. Quant aux *sulfures de plomb* et de *bismuth*, ils sont dissous dans l'acide nitrique et on joint cette liqueur à la solution nitrique principale, de laquelle on sépare le plomb au moyen de l'acide sulfurique, le bismuth à l'état d'oxychlorure et finalement le *cadmium* à l'état de sulfure.

ANNEXE

979. Observations sur le dosage de petites quantités de bismuth dans le métal anti-friction (par TH. STILLMAN).

La méthode de séparation du Pb, du Cu et du Bi, d'avec Sb, As et Sn, par l'emploi du sulfure de sodium, est très employée. Elle est basée sur ce fait généralement accepté que les sulfures de Bi, Pb et Cu sont insolubles, tandis que les sulfures de Sb, As, Sn sont solubles dans le sulfure de sodium.

Ce procédé de séparation est employé dans l'analyse de divers alliages, spécialement des alliages antifrictions contenant Pb, Sn, Sb, etc. Un alliage de ce genre, mais contenant outre Pb, Cu, Sb et Sn une petite quantité de Bi, fut soumis à M. TH. STILLMAN pour être analysé.

Après dissolution complète de l'alliage dans HCl, avec quelques

gouttes d'acide azotique, l'acide fut neutralisé par la soude; on ajouta Na^2S (1,05 d.) et on chauffa pendant 20 minutes. La solution fut filtrée et le filtrat traité pour Sb et Sn. Le précipité de sulfure insoluble resté sur le filtre fut examiné et on y reconnut l'existence du Pb et du Cu, mais non du Bi. Ceci montrait que la petite quantité de Bi présente était entrée en solution dans le Na^2S .

Pour s'en rendre compte, on a pesé 0^{gr},128 de nitrate de bismuth pur, et on l'a dissous dans 25 centimètres cubes d'eau et quelques gouttes AzO^3H ; la solution claire fut neutralisée avec la soude, on ajouta 75 centimètres cubes de solution de Na^2S et on chauffa au voisinage de l'ébullition pendant 20 minutes. La solution fut séparée du sulfure de Bi insoluble. Le filtrat fut acidifié légèrement avec HCl et il se forma bientôt un précipité noir brunâtre. Ce précipité fut filtré dissous dans l'acide azotique, évaporé à sec, calciné et pesé dans un creuset de porcelaine taré. On obtint 0^{gr},031 de trioxyde de Bi fortement jaune. Il fut dissous dans quelques gouttes HCl et on fit les essais caractéristiques suivants :

1^o Une partie de la solution mise dans une grande quantité d'eau produisit aussitôt un précipité blanc d'oxychlorure de Bi ;

2^o Réaction de SCHNEIDER (caractéristique) : mélange de chlorure stanneux et d'acide tartrique rendu alcalin par la potasse ;

3^o Une partie fut étendue d'eau; mais insuffisamment pour former un précipité d'oxychlorure et on fit passer H^2S qui produisit un précipité brun noirâtre.

Ces trois essais sont caractéristiques de la présence de Bi et prouvent aussi l'absence de tout autre métal.

En sorte que si un analyste opère sur 12 grammes d'un alliage tel que le *magnolia métal* contenant environ :

Pb	80 p. 100.
Sb	15 —
Sn	4,75 —
Bi	0,25 —

et qu'il emploie le sulfure de sodium pour la séparation de Sb et Sn, du Pb et Bi, *tout* le Bi présent passera en dissolution et échappera à l'analyse.

Cependant, aucun analyste n'opérera sur 12 grammes. Il prendra 1 ou 2 grammes. Si l'on opère sur 1 gramme, comme on l'a indiqué ci-dessus, il pourra exister 3 p. 100 Bi et ce dernier passera totalement dans la solution au lieu de rester avec le sulfure de Pb.

CHAPITRE VI

CADMIUM

SOMMAIRE

Minerais. — Métal et alliages,

980. Dosage du cadmium. — Ce métal est dosé le plus souvent à l'état d'oxyde provenant de la calcination du carbonate. On dose aussi le cadmium sous forme de sulfure et volumétriquement au moyen de l'acide oxalique.

Cadmium métallique.

Le métal que l'on trouve dans le commerce contient généralement de petites quantités de zinc et de plomb.

981. Dosage du zinc. — Dissoudre 2 ou 3 grammes de cadmium dans de l'acide chlorhydrique auquel on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique; on étend d'eau et on fait passer dans la solution un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le cadmium et le plomb à l'état de sulfures. On filtre ce précipité qui est lavé avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et chargée d'hydrogène sulfuré.

Le zinc est passé dans la liqueur filtrée dont on le sépare sous forme de sulfure en ajoutant un excès d'ammoniaque et quelques gouttes de sulphydrate d'ammoniaque. On laisse déposer et on recueille ce sulfure de zinc qui est calciné et pesé à la manière ordinaire,

982. Dosage du plomb. — Opération assez difficile. On attaque 5 grammes de métal par l'acide nitrique, on étend d'eau, puis on ajoute un excès de potasse et on fait passer un courant de chlore jusqu'à saturation de la liqueur alcaline maintenue à 100°C. Le précipité formé contient le protoxyde de cadmium et le bioxyde de plomb; on lave ces

oxydes par décantation, puis on les traite par l'acide azotique étendu qui dissout l'oxyde de cadmium et laisse le peroxyde de plomb qui peut être pesé ou redissous pour doser le plomb.

Alliages.

983. Le cadmium rentre dans la composition de plusieurs alliages dont le plus connu est le métal de Wood qui contient en outre du bismuth, de l'étain et du plomb.

On y dosera ces divers métaux en suivant la méthode générale d'analyse. Le cadmium sera déterminé par l'un des procédés suivants :

984. *α. Dosage à l'état d'oxyde* — Le cadmium est précipité de ses dissolutions par addition de carbonate de soude sous forme de carbonate hydraté. Ce dernier est recueilli sur filtre, lavé, séché et calciné. Il ne faut pas négliger de séparer le précipité du filtre, car le carbone du papier pourrait réduire une partie du cadmium qui serait volatilisé. $CdO \times 0,8744 = Cd$.

985. *β. Dosage à l'état de sulfure*. — Le sulfure de cadmium sera pesé de deux façons différentes :

a. Sur un double filtre taré, après dessiccation à 100°C;

b. Sur un filtre simple; on détache le sulfure que l'on place dans un creuset de porcelaine taré, on y joint les cendres du filtre et on recouvre le tout d'un peu de fleur de soufre; puis on chauffe et, après expulsion de l'excès de soufre, on pèse le sulfure. $CdS \times 0,7769 = Cd^1$.

986. **Remarques.** — I. *Procédés électrolytiques.* — On électrolysera une solution de cyanure double de cadmium et de potassium, au moyen de 3 éléments BUNSEN.

987. — II. *Procédé volumétrique.* — La solution contenant le cadmium est concentrée par évaporation et mélangée avec un excès d'acide oxalique et d'alcool. Le précipité est filtré, lavé avec de l'alcool et dissous dans l'acide sulfurique dilué et chaud; finalement on titre l'acide oxalique avec le permanganate de potassium.

¹ Le cadmium peut également être déterminé sous forme de sulfate, ainsi qu'on le verra à propos du dosage de cet élément dans les zincs du commerce (voir zinc, chapitre XVIII).

CHAPITRE VII

CHROME

SOMMAIRE

Dosage du chrome. — Alliages.

Dosage du chrome.

988. Le chrome forme deux séries de composés importants, les chromates et les sels chromiques.

Les procédés de dosage diffèrent avec l'état sous lequel se trouve le chrome.

989. I. *Sels chromiques. Dosage à l'état d'oxyde.* — La solution contenant le sel chromique est additionnée d'ammoniaque jusqu'à réaction faiblement alcaline, puis chauffée, de préférence dans une capsule en platine, ou en porcelaine, jusqu'à ce que l'excès d'ammoniaque soit éliminé exactement et que le liquide soit devenu absolument incolore.

Ces précautions sont nécessaires parce que l'ammoniaque dissout, à froid, de l'hydrate chromique.

Au lieu d'ammoniaque, qui contient ordinairement un peu de silice provenant des flacons dans lesquels on la conserve, on peut employer, pour la précipitation, du carbonate ammonique ou du sulfure ammonique ; dans ce dernier cas, la précipitation peut être obtenue complète à froid.

Quel que soit le réactif employé, le précipité est de l'hydrate chromique ; on le recueille sur filtre, on le lave avec grand soin, car il retient avec énergie les matières étrangères, puis on le sèche et on le soumet à la calcination, ce qui le transforme en oxyde Cr^3O^3 , que l'on pèse.

La calcination doit être progressive et se faire en creuset fermé, parce qu'il se produit, à une température donnée, une incandescence résultant d'une transformation moléculaire, qui peut donner lieu à des projections.

990. II. *Chromates*. 1° *Par le nitrate mercureux*. — La solution neutre ou légèrement acidulée par l'acide nitrique, est traitée par du nitrate mercureux jusqu'à cessation de précipitation. On obtient un précipité rouge brique, de chromate mercureux, plus ou moins floconneux ; on l'abandonne au repos jusqu'à ce qu'il soit devenu grenu et rouge vif. On recueille le chromate sur un filtre et on le lave avec une solution très diluée de nitrate mercureux.

Après dessiccation, on le calcine et on pèse l'oxyde chromique obtenu.

991. 2° *Par l'acétate plombique*. — On ajoute à la solution, légèrement acide, de l'acétate sodique, puis une solution d'acétate plombique neutre. Le chromate plombique qui se forme est recueilli sur filtre taré, lavé, desséché à 100°C et pesé ; on obtient ainsi le chromate PbCrO_4 .

992. *Dosage volumétrique du chrome*. — Le mode opératoire a été décrit avec tous les détails voulus à l'analyse des matériaux réfractaires neutres (Voir § 637).

Analyse complète des minerais de chrome.

993. On n'a pas fréquemment l'occasion de faire l'analyse complète des minerais de chrome. Le cas, échéant, on pourra suivre la méthode suivante basée sur la désagrégation du minerai par le peroxyde de sodium.

On dosera :

Cr	Mn	MgO	SiO ²
Fe	CaO	Al ² O ³	Ph

994. *Principe*. — Par désagrégation oxydante et dissolvante on sépare à l'état insoluble les oxydes de fer et de manganèse ainsi que les carbonates de chaux et de magnésie, tandis que l'on fait entrer en solution alcaline tous les éléments qui peuvent jouer le rôle d'acide et former des sels alcalins solubles tels que CrO_3 , Ph^2O^5 , Al^2O^3 , SiO^2 .

995. *Mode opératoire*. — Désagréger 1 gramme de minerai porphyrisé, au moyen de 6 grammes de peroxyde de sodium, en chauffant, au rouge sombre dans un creuset de platine et agitant constamment ; on maintient la masse en fusion pendant dix minutes, puis on la laisse se solidifier et on rajoute 2 grammes de peroxyde et 1 gramme de carbonate de sodium. On recommence à chauffer, en agitant comme ci-dessus, pendant cinq minutes, puis on reprend par l'eau et on fait

tomber le tout dans une capsule de porcelaine un peu grande ; on lave bien le creuset et on fait bouillir pendant dix minutes.

De cette manière on sépare les éléments du minerai en deux portions distinctes¹ :

Dans le précipité brun on trouve :

Le fer et le manganèse (à l'état d'oxydes) ;

La chaux et la magnésie (à l'état de carbonates).

Éventuellement on peut y rencontrer aussi une partie de la silice et de l'alumine.

Dans la liqueur on trouve :

Le chrome à l'état de chromate alcalin ;

Le phosphore — phosphate alcalin ;

La silice — silicate alcalin ;

L'alumine — aluminate alcalin.

Dans la liqueur alcaline on sépare l'alumine, la silice et l'acide phosphorique en chauffant la solution avec 10 grammes d'azotate d'ammoniaque cristallisé et évaporant presque à sec à une douce chaleur.

Le précipité blanc floconneux contenant les 3 éléments ci-dessus désignés est recueilli sur un filtre que l'on joint à celui qui contient déjà les oxydes de fer et de manganèse.

La liqueur ne renferme plus que le chrome sous forme de chromate alcalin ; on pourra l'y doser à moins que l'on ne préfère opérer sur une prise de un demi-gramme spécialement attaquée pour cela, ce qui est à la fois plus simple et plus rapide.

996. Analyse du résidu. — Celui-ci contient donc tous les éléments du minerai, à l'exception du chrome.

On perce les filtres et on fait dissoudre les précipités qu'ils contiennent au moyen de la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique dilué, en recevant les liqueurs dans une capsule de porcelaine. On ajoute 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort et on évapore à sec pour insolubiliser la silice qui est recueillie, calcinée et pesée.

Dans la liqueur filtrée on dose Fe, Mn, CaO et MgO par la méthode des acétates qui sera décrite pour l'analyse des minerais de fer.

¹ S'il restait un peu de minerai inattaqué au fond de la capsule (ce qui n'arrive jamais quand on opère comme il vient d'être dit), on le séparerait par décantation et filtration : puis on le traiterait comme la masse principale par 2 ou 3 grammes de peroxyde.

987. *Nota.* — On dosera le phosphore sur une nouvelle prise de 0^{gr},500 ou 1 gramme de minerai suivant la méthode décrite pour la détermination de cet élément dans les ferrochromes (voir § 1727).

998. *Remarques.* — I. La méthode ci-dessus décrite est relativement rapide. En une journée on peut arriver à faire l'analyse complète d'un minerai de chrome (chromite),

999. — II. Si l'on tient à présenter les résultats sous la forme d'une analyse centésimale, on pourra compter le fer comme existant à l'état de protoxyde.

1000. — III. Il est bon de faire un essai à blanc avec la quantité requise de peroxyde de sodium afin de s'assurer que ce réactif ne contient pas lui-même de l'oxyde de fer, de l'aluminium, etc. Dans l'affirmative, on tiendra compte des impuretés trouvées.

1001. *Chromite.* — Exemple d'analyse (cité par M. Gouvy) :

Cr ² O ³	38,95 (Cr = 26,91)
FeO	16,13 (Fe = 12,58)
SiO ²	8,00
Al ² O ³	17,50
CaO	2,20
MgO	17,20
	99,98

Alliage de chrome.

1002. Les principaux alliages de chrome sont le ferrochrome et les aciers chromés dont on trouvera l'analyse au chapitre XI.

COMPOSITION DU FERROCHROME

	Pauvre ¹ .	Riche ² .
Fe.	84,97	21,20
Cr.	10,34	65,20
Mn	4,10	0,38
Si.	0,51	0,38
C	3,00	11,80
Ph.	0,05	»
S	0,03	»
	100,00	98,96

¹ Analyse de la *Darwen and Mostyn Iron Co.*

² Analyse citée par l'usine du *Boucau.*

CHAPITRE VIII

COBALT

SOMMAIRE

Analyse des minerais et des produits divers.

Annexes. — Méthodes diverses pour le dosage du cobalt.

1003. Dosage du cobalt. — Ce métal est dosé :

α. Gravimétriquement par précipitation au moyen d'une solution de potasse ; le précipité est calciné, puis réduit dans un courant d'hydrogène et on pèse le cobalt métallique ;

β. Électrolytiquement.

Analyse des minerais.

1004. Dosage du cobalt seul dans les minerais oxydés et hydratés (d'après M. E. CAPELLE). — Le minerai est désagrégé par la voie sèche ou par la voie humide. Dans la solution acide on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui sépare tous les métaux précipitables. La liqueur filtrée est additionnée d'acide nitrique pour peroxyder le fer que l'on précipite à l'ébullition par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque. Chauffer, filtrer et recueillir la liqueur rose ; le précipité est dissous et reprécipité de la même façon. Il faut que la liqueur filtrée ne noircisse plus par addition de sulfhydrate d'ammoniaque pour être assuré que tout le cobalt a été séparé du fer.

Le liquide cobaltifère débarrassé du fer et de l'alumine est traité à chaud par un léger excès de sulfhydrate d'ammoniaque, puis fortement acidifié avec l'acide acétique cristallisable. Filtrer, laver parfaitement avec de l'eau acidulée par H²S et l'acide acétique, et sécher. On fait tomber le sulfure dans une capsule ; on y ajoute les cendres du filtre et on attaque par l'acide azotique, puis on évapore à sec et on obtient un résidu rose mélangé de soufre jaune.

Les sulfates ainsi produits sont traités par l'eau et portés à l'ébullition ; puis on filtre pour séparer le soufre. Amener la liqueur à un volume connu dont on prend 3 portions égales *a*, *b*, *c*.

a. La portion *a* est évaporée à sec dans un creuset de platine et on pèse le mélange de sulfates de nickel et de cobalt.

b. Ajouter de l'eau et quelques gouttes de sulfite d'ammoniaque, puis un excès d'ammoniaque et faire 200 centimètres cubes de liqueur pour chaque décigramme de métal supposé. Électrolyser avec un courant produit par 6 éléments de DANIELL de 16 centimètres. Au bout de 7 à 8 heures, 12 heures au plus, le métal est complètement déposé. Le résultat obtenu doit concorder avec celui que fournit le poids des sulfates.

1005. — *c. Séparation de Ni et Co.* Neutraliser presque complètement par la potasse et ajouter un excès de cyanure de potassium concentré jusqu'à dissolution du précipité. Faire environ 200 centimètres cubes et porter à l'ébullition. Retirer du feu, ajouter quelques gouttes de brome, puis alcaliniser à 45-50°C. avec de la soude caustique en solution concentrée, et on ajoute du brome goutte à goutte. Il se forme un précipité brun noir de sesquioxyde de nickel. Le cobalt est en dissolution.

On purifiera le sesquioxyde de nickel en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique et neutralisant avec un excès de potasse. On porte à 60° et on fait passer un courant de chlore ; l'oxyde de nickel se dissout et il reste CoO. La liqueur filtrée contient le nickel seul. Acidifier par l'acide chlorhydrique, chasser le chlore et précipiter finalement avec la potasse. Dissoudre l'oxyde sur le filtre avec de l'acide sulfurique au 1/10 et électrolyser la solution. On obtient ainsi le nickel ; on calcule le cobalt par différence.

Méthode longue mais très sûre.

Analyse complète de la smaltine, de la cobaltine, etc.

1006. 1° *Dosage de la gangue insoluble, de l'arsenic et du soufre.* — Traiter 1 gramme de minerai en poudre fine par l'eau régale à l'ébullition ; quand l'attaque est terminée, on étend d'eau et on reçoit sur un filtre la gangue insoluble qui est ensuite desséchée, calcinée et pesée : *gangue*.

* Méthode applicable à l'analyse des minerais de cobalt contenant aussi du soufre et de l'arsenic, d'après MM. FRÉMY et TERREIL.

Dans la liqueur filtrée on verse un excès de chlorure de baryum, qui précipite l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryum qui est recueilli et pesé : *soufre*.

Enfin, on sépare l'excès de chlorure de baryum en ajoutant de l'acide sulfurique ; la liqueur claire, débarrassée du sel de baryum, et concentrée s'il y a lieu, est additionnée de 5 ou 6 grammes d'acide citrique et de mixture magnésienne, de manière à précipiter l'arsenic sous forme d'arséniate ammoniac-magnésien qui est filtré, lavé à l'eau ammoniacale, calciné et pesé : *arsenic*.

1007. 2^o Dosage du cobalt et des métaux qui l'accompagnent. — On fait une nouvelle attaque de minerai par l'eau régale ; on évapore pour chasser l'acide nitrique et on réduit le fer et l'arséniate au minimum par addition d'acide sulfureux dont on chasse l'excès par l'ébullition, sans se préoccuper de la petite quantité d'arsenic qui peut se volatiliser sous forme de chlorure d'arsenic, puisque la présente prise ne sert pas au dosage de l'arsenic.

Dans la liqueur ramenée au minimum d'oxydation, faire passer un courant d'hydrogène sulfuré qui sépare tous les métaux précipitables par ce réactif. On filtre pour recueillir les sulfures et on les met en digestion avec le sulfure de sodium qui dissout le sulfure d'arsenic et laisse le sulfure de cuivre dans lequel on détermine le cuivre par les procédés habituels.

La liqueur acide séparée par filtration des sulfures d'arsenic et de cuivre contient le fer, le cobalt, etc. ; elle est portée à l'ébullition pour chasser l'excès d'hydrogène sulfuré et additionnée d'acide azotique pour peroxyder le fer.

On sursature par l'ammoniaque en excès ; le fer est précipité à l'état d'oxyde, tandis que le cobalt et le nickel restent en dissolution. Le peroxyde de fer est filtré, calciné et pesé, ou titré avec le chlorure stanneux : il peut contenir de l'alumine. On s'en assurera très simplement en pesant le précipité d'oxydes mélangés, puis en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique pour doser le fer par le chlorure stanneux ; si le fer, amené par le calcul à l'état d'oxyde ferrique, ne correspond pas à la totalité du précipité, la différence représente l'alumine.

La liqueur ammoniacale de cobalt et de nickel est additionnée de permanganate de potasse tant que ce réactif se décolore ; puis on la sursature par un excès d'acide chlorhydrique et on y ajoute le tiers de son volume d'alcool. Tout le cobalt se précipite alors à l'état de chlorure roséocobaltique ; on recueille ce sel après vingt-quatre heures de repos

on le lave à l'eau fortement alcoolisée, puis à l'alcool pur ; on le sèche ensuite à 100° C, et on le pèse.

Pour doser le nickel qui peut exister dans la liqueur séparée par filtration du chlorure roséocobaltique on chasse l'alcool par l'ébullition, puis on rend la liqueur acétique et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le nickel à l'exclusion du manganèse. Le sulfure de nickel est recueilli et traité par les moyens ordinaires pour obtenir la proportion de nickel.

ANNEXE

Méthodes diverses pour le dosage du cobalt.

1008. Avant-propos. — On admettra d'abord que le cobalt se trouve seul en dissolution ; puis on examinera le dosage du cobalt en présence du nickel.

1° Cobalt seul en dissolution.

1009 α. Gravimétriquement. — Si la liqueur est exempte de sels ammoniacaux, il suffit d'ajouter un excès de potasse caustique qui produit un précipité bleu devenant verdâtre. Ce précipité est calciné et on obtient du protoxyde $\text{CoO} \times 0,7868 = \text{Co}$: mais comme dans cet état sa composition n'est pas très nettement définie, il est préférable de réduire l'oxyde dans un courant d'hydrogène. On obtient de la sorte du cobalt métallique.

En présence des sels ammoniacaux, il faut détruire ceux-ci par ébullition avec la potasse, ce qui est parfois fort long. Il est donc préférable de précipiter le cobalt à l'état de sulfure par le sulfhydrate d'ammoniaque. Le sulfure est recueilli, lavé, redissous dans l'eau régale et traité comme ci-dessus par la potasse.

1010. β. Volumétriquement. — D'après DONATH. La dissolution exempte de sels ammoniacaux est traitée par la potasse en excès ; puis on ajoute du brome qui détermine la précipitation du sesquioxyde de cobalt. Celui-ci est filtré et traité par une quantité en excès et connue de liqueur de MOHR dont le fer est en partie peroxydé par l'oxygène du sesquioxyde.

1 de fer peroxydé = 1,0564 de cobalt.

1011. γ. Electrolytiquement. — Suivant les indications qui seront données pour le dosage électrolytique du nickel (voir ch. xiv), avec cette

seule différence que l'électrolyse devra se faire avec une tension et une intensité moins grandes pour avoir un dépôt adhérent.

1012. δ . *Calorimétriquement*. — En appréciant, comparativement avec des solutions à teneur de cobalt connue, l'intensité de la coloration rose de la solution chlorhydrique¹.

2° *En présence du nickel*.

1013. α . *Méthode par l'azotite de potassium*. — Cette méthode convient particulièrement pour doser une petite quantité de cobalt en présence d'un excès de nickel. A la solution acétique concentrée on ajoute une solution également acétique et concentrée d'azotite de potassium. On agite et on laisse déposer pendant vingt-quatre heures; l'azotite double se dépose sous forme d'un précipité jaune sale brun cristallisé qui est filtré et lavé avec une solution étendue d'acétate de potasse puis avec de l'alcool.

On déterminera la proportion de cobalt en calcinant le précipité et dissolvant les oxydes ainsi obtenus dans l'acide chlorhydrique: puis on précipitera le cobalt par un excès de potasse et on recueillera l'oxyde qui sera calciné et réduit dans un courant d'hydrogène. Finalement, on pèsera le cobalt métallique.

Nota. — On peut, ainsi que l'indique BERINGER, chauffer l'azotite double avec un léger excès d'acide sulfurique; on chasse l'acide et on calcine légèrement sans dépasser le rouge sombre. Il se produit ainsi un mélange de sulfate de cobalt et de potassium ($2\text{CoSO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$), qui contient 14,17 p. 100 de cobalt, et que l'on pèse.

1014 β . *Méthode par le chlorure roséo-cobaltique*. — D'après MM. FRÉMY et TERREIL. La liqueur chlorhydrique contenant le nickel et le cobalt est rendue ammoniacale; puis on ajoute à la liqueur une dissolution de permanganate de potasse tant que ce réactif se décolore; il se forme dans cette réaction un précipité brun d'oxyde de manganèse. On sursature le tout par un excès d'acide chlorhydrique, puis la liqueur est additionnée de 1/6 environ de son volume d'alcool et abandonnée à elle-même; après vingt-quatre heures tout le cobalt est précipité sous forme de chlorhydrate roséo-cobaltique. On recueille ce sel sur un

¹ Cette méthode est applicable aux minerais oxydes. Ceux-ci sont dissous dans l'acide chlorhydrique, et, sans filtrer, on ajoute un excès d'ammoniaque pour séparer le fer. On recueille une partie aliquote de la liqueur qui est acidifiée pour HCl et comparée aux teintes types. Si le minerai ne contient pas plus de 10 p. 100 de fer, on peut se contenter de réduire le fer au minimum et de faire la comparaison sur la liqueur d'attaque.

double filtre taré, on le lave d'abord avec une solution de chlorhydrate d'ammoniaque, puis avec de l'alcool; enfin, on le fait sécher à 100° C. et on le pèse.

Le chlorhydrate roséocobaltique $\times 0,2276 = \text{Co}$.
 — — — $\times 0,2892 = \text{CoO}$.

1015. γ . Méthode par le cyanure de potassium. — Cette méthode convient pour séparer peu de nickel de beaucoup de cobalt; c'est une purification du sel cobaltique.

La solution chlorhydrique des deux métaux est neutralisée par la potasse; puis on y verse un excès de solution concentrée de cyanure de potassium et on ajoute peu à peu du brome. Le nickel seul est précipité à l'état de sesquioxyde bien noir que l'on pèse après calcination. Pour s'assurer qu'il n'y a pas de cobalt précipité, dissoudre le précipité dans HCl, le mettre en liqueur acétique et ajouter de l'azotite de potassium.

Dans la liqueur filtrée du sesquioxyde de nickel on dose le cobalt en ajoutant un excès d'acide chlorhydrique pour décomposer le cyanure de potassium; puis on précipite le cobalt par la potasse, etc.

1016. δ . Méthode par le xanthate de potasse. — La solution contenant les deux sels est rendue légèrement ammoniacale. On y ajoute ensuite une solution aqueuse et fraîchement préparée de xanthate de potasse à raison de 4 ou 5 parties de réactif pour une partie de métal à précipiter; puis on ajoute un excès d'ammoniaque. On obtient de la sorte un précipité floconneux jaune verdâtre de xanthate de cobalt presque insoluble dans l'ammoniaque étendue.

Le nickel reste en solution.

Le xanthate de cobalt est filtré, lavé avec de l'eau ammoniacale à un tiers, séché, calciné et redissous dans l'acide chlorhydrique. On sépare alors le cobalt par les moyens ordinaires.

1017. Remarque. — *Recherche qualitative du nickel en présence d'une grande quantité de cobalt.* (D'après M. VILLIERS.)

La solution acide des 2 métaux est additionnée d'acide tartrique et d'un grand excès de soude, et non de potasse; elle est ensuite soumise à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à refus et filtrée aussitôt.

En l'absence de nickel, la liqueur est tout à fait incolore; en présence de ce métal, la liqueur filtrée passe brune ou noire, suivant la proportion de nickel présent; la coloration est sensible même en présence de simples traces de nickel.

1018. — Relativement au dosage et à la séparation du nickel (chapitre xiv) on trouvera plusieurs autres modes de séparation du cobalt.

CHAPITRE IX

CUIVRE

SOMMAIRE

Minerais. — Nomenclature. — Essais et analyse. — Dosage du cuivre seul. — Analyse complète.

Produits finis, produits intermédiaires, sous-produits. — Analyse du cuivre raffiné. — Analyse du cuivre brut et du cuivre de cémentation.

Alliages. — Bronzes et laitons. — Analyse des mattes et des scories.

1019. Dosage du cuivre. — Le cuivre peut être dosé de diverses façons.

α. *Gravimétriquement*, sous forme de cuivre métallique ou sous forme de sulfure de cuivre;

β. *Electrolytiquement*;

γ. *Volumétriquement*, par l'iodure de potassium et l'hyposulfite de soude ou par le chlorure stanneux.

δ. *Colorimétriquement*, par l'appréciation de la teinte bleue que prennent les solutions de cuivre sous l'action d'un excès d'ammoniaque, ou bien par l'appréciation de la coloration brune fournie par le ferrocyanure de potassium.

MINERAIS

1020. Nomenclature. — Les minerais de cuivre sont très variés; on citera les principales espèces, savoir :

Le *cuivre natif*, existant en masses abondantes au Lac Supérieur;

Les *minerais oxydés*, comprenant :

Le cuivre oxydulé, le cuivre oxydé noir, le cuivre carbonaté bleu ou *azurite*, le cuivre carbonaté vert ou *malachite*, le cuivre phosphaté, le cuivre arséniaté, le sous-sulfate de cuivre, l'oxychlorure de cuivre et le silicate de cuivre.

Les *minerais sulfurés*, comprenant :

Le sulfure simple ou *chalcosine*, le cuivre pyriteux ou *chalcopyrite* qui est un sulfure double de cuivre et de fer.

Les *minerais divers*, parmi lesquels on peut citer :

Les cuivres gris de compositions très diverses, les schistes cuivreux, etc.

Essais et analyse des minerais de cuivre.

1021. Attaque des minerais pour mettre le cuivre en dissolution. — Les minerais de cuivre sont attaquables par les acides. On fera varier le mode de dissolution suivant la nature du minerai :

C'est ainsi que les pyrites cuivreuses seront dissoutes par l'eau régale ou par l'acide nitrique.

Si les minerais contiennent des oxydes de fer, lesquels sont aisément solubles dans l'acide chlorhydrique, on attaquera d'abord par cet acide, puis on assurera la dissolution des sulfures en ajoutant quelques centimètres cubes d'acide nitrique.

Pour séparer le cuivre des autres métaux on suivra la méthode générale, en ayant soin de dissoudre les sulfures des métaux du 6^e groupe par le sulfure de sodium et non par le sulfure d'ammonium, car ce dernier dissout des quantités notables de sulfure de cuivre.

1022. Nota. — Dans bien des cas, il sera avantageux de remplacer l'acide sulfhydrique par l'hyposulfite de soude pour séparer le sulfure de cuivre. On obtient de la sorte un précipité qui se lave très facilement sans altération.

Il faut avoir soin d'opérer en liqueur franchement sulfurique.

Dosage du cuivre seul.

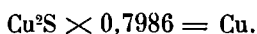
A. — Procédés gravimétriques.

1023. a. Sous forme de cuivre métallique. — C'est la méthode suédoise modifiée par MOHR. Le minerai est dissous dans l'acide nitrique additionné d'acide sulfurique. On évapore à sec et on insolubilise de la sorte la silice, les acides stannique et antimonique, le plomb à l'état de sulfate. On reprend par l'eau et on filtre; la liqueur claire est reçue dans une capsule de platine, on y ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour s'assurer que la dissolution ne contient pas d'argent et on chauffe en ajoutant une plaquette de zinc pur. Le cuivre se dépose sur

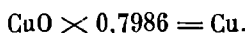
le platine et le zinc. Lorsque la précipitation est complète, ce que l'on reconnaît à ce que la solution ne précipite plus par l'hydrogène sulfuré, on sépare le cuivre par décantation, filtration et lavage à l'eau bouillante. Finalement on lave avec de l'alcool et on fait sécher à l'étuve. On pèse ensuite la capsule et son contenu. On obtient de la sorte le cuivre métallique.

1024. Nota. — Il est prudent de faire deux pesées successives pour s'assurer, par leur concordance, que la dessiccation du cuivre est complète.

1025. β. Sous forme de protosulfure de cuivre. — La liqueur contenant le cuivre est traitée par un courant d'hydrogène sulfuré que l'on fait passer jusqu'à précipitation complète du sulfure de cuivre. Celui-ci est reçu sur un filtre, lavé, séché. On détache le sulfure du filtre et on incinère ce dernier dans un petit creuset de porcelaine, puis on y joint le sulfure détaché et un excès de soufre. On chauffe en creuset fermé pour chasser l'excès de soufre et on pèse le protosulfure de cuivre.



1026. γ. Sous forme d'oxyde de cuivre. — Le précipité de sulfure est calciné à l'air libre et il se transforme en oxyde de cuivre.



1027. Remarques. — I. Au lieu de précipiter le cuivre par l'hydrogène sulfuré, on pourra employer l'hyposulfite de soude en opérant à l'ébullition.

1028. — II. On pourra également précipiter directement le cuivre à l'état d'oxyde par l'hydrate de potasse. La liqueur contenant le précipité verdâtre sera portée à l'ébullition afin d'agglomérer l'oxyde de cuivre qui devient noir. Cet oxyde sera filtré, lavé, séché, calciné et pesé.

B. — Procédés électrolytiques.

1029. α. Dosage individuel. — *Principe.* — Décomposer par le courant électrique la solution contenant le cuivre de manière à recevoir ce métal sur un cône ou un cylindre de platine servant de pôle négatif, sur lequel il forme un dépôt adhérent.

1030. Appareils employés. — On les a déjà décrits (§ 187 et suivants).

1031. Courant électrique. — Il est fourni par un ou plusieurs éléments BUNSEN petits modèles ou par un élément au bichromate. Cette dernière pile est d'un usage commode et propre. Elle peut fonctionner pendant

dix à douze jours sans être rechargée : mais le courant qu'elle fournit est faible et il sera bon de réunir deux éléments en quantité, c'est-à-dire zinc avec zinc et charbon avec charbon.

1032. Dissolution du minerai et préparation des solutions propres à l'électrolyse. — L'électrolyse aura lieu dans une solution nitrique. Cependant, de petites quantités d'acide sulfurique libre, comme il peut y en avoir dans la liqueur quand on électrolyse une dissolution nitrique de sulfate de cuivre, n'ont pas d'inconvénient ; mais la liqueur doit être parfaitement exempte d'acide chlorhydrique, sans quoi l'opération est manquée. En effet, le cuivre se déposera au pôle négatif avec une teinte noirâtre.

Si le minerai contient des matières organiques ou des substances bitumineuses, il faudra le griller avant de le dissoudre. Le grillage a également pour effet de chasser une portion importante de l'arsenic qui pourrait exister.

Quand le minerai est complètement attaqué par l'acide nitrique, on emploie cet acide seul. Sinon l'attaque est faite par l'eau régale avec addition d'acide sulfurique. On évapore à sec pour chasser l'acide sulfurique et on reprend par l'acide nitrique.

On se trouvera bien, dans la plupart des cas, de faire avec la solution claire un volume déterminé dont on prendra une partie aliquote pour le dosage.

Il faudra toujours opérer dans des liqueurs dont l'acidité et le volume soient les mêmes. Une proportion de 2 p. 100 d'acide nitrique fort est très convenable.

1033. Mode opératoire. — La dissolution nitrique, occupant un volume de 100 centimètres cubes environ, est introduite dans un vase de Bohême d'un diamètre convenable et l'on met en place les électrodes en toile de platine (cylindre ou cône) que l'on relie aux deux pôles d'une pile ou de toute autre source d'électricité.

La durée du dépôt dépend de l'intensité du courant, de la surface des électrodes, de la température et du volume de l'électrolyse. Il est indispensable que chaque opérateur se familiarise avec le matériel dont il dispose, afin d'en retirer le maximum d'effet utile.

On s'assure que l'opération est terminée en ajoutant quelques centimètres cubes d'eau qui recouvrent une partie intacte de l'électrode de platine. S'il ne se forme pas, au bout de quelque temps, de dépôt de cuivre sur cette partie de l'électrode on peut considérer la précipitation du cuivre comme entièrement accomplie. Sans arrêter le courant on

retire alors l'électrode que l'on plonge dans l'eau froide, puis dans l'alcool; on la fait ensuite sécher rapidement à l'étuve et on la pèse. On avait préalablement pris son poids. L'augmentation représente le cuivre déposé.

1034. Remarques. — I. Si le minerai contient de l'argent, on pourra considérer 2 cas :

1° Quantité d'argent supérieure à 0^{gr},010. Il vaudrait mieux séparer l'argent par précipitation avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On séparera le chlorure d'argent et on chassera l'acide chlorhydrique par ébullition et évaporation avec quelques gouttes d'acide sulfurique ;

2° Quantité d'argent inférieure à 0^{gr},010. D'après M. RICHE, on séparera l'argent par la pile. Il suffit pour cela d'électrolyser avec le courant très faible que produit un élément LECLANCHÉ. L'argent seul se dépose. On le pèse et on continue ensuite l'opération comme ci-dessus, avec un courant électrique beaucoup plus fort.

1035. — II. Généralement, le plomb que peut contenir le minerai a été éliminé sous forme de sulfate. S'il en reste quelque peu dans la dissolution, il se portera sur l'électrode positive où il formera un dépôt brun noir de bioxyde de plomb qui pourra être pesé. $PbO^2 = 0,866 = Pb$.

1036. — III. On peut opérer en solution sulfurique.

1037. — IV. M. RICHE a montré que l'on pouvait doser avec exactitude de petites quantités de cuivre en présence d'un grand excès de sels des métaux étrangers. Inversement, on peut aussi doser avec précision de grandes quantités de cuivre en présence de faibles proportions de métaux étrangers tels que : Ag, Hg, Pb, Zn.

L'arsenic¹ et le bismuth sont nuisibles. Leur présence se manifeste par les taches noires qu'ils produisent sur le dépôt de cuivre.

Quand ces éléments seront présents, ce qui est rare pour le bismuth, il faudra les éliminer préalablement.

1038. Dosages par séries. — Dans le précieux ouvrage de MM. BERINGER que nous citons souvent², on trouvera la description parfaitement détaillée du dosage du cuivre électrolytiquement et par séries. Nous reproduirons ici les données principales de cette opération qui

¹ Il résulte cependant des nombreux essais effectués par M. W. MORELAND qu'en opérant en solution sulfurique, l'arsenic n'est pas précipité.

Exemples :

1° Electrolysé	5,231 Cu, obtenu	5,200 Cu
—	2,000 As	
2° Electrolysé	5,289 Cu, obtenu	5,288 Cu
—	2,035 As	

² C. et J.-J. BERINGER. *A text book of Assaying*, 3^e édition. Londres, 1895.

peut trouver une application fréquente dans les laboratoires industriels.

1039. Batterie électrique. — Elle comprend deux éléments de DANIELL couplés en intensité (voir fig. 139), c'est-à-dire que le cuivre de l'un est réuni au zinc de l'autre. Le pot extérieur est en cuivre complètement exempt de toute soudure intérieure¹. Il est recouvert par un anneau de cuivre qui présente une ouverture centrale pour laisser passer le vase poreux. On le charge avec une solution saturée de sulfate de cuivre.

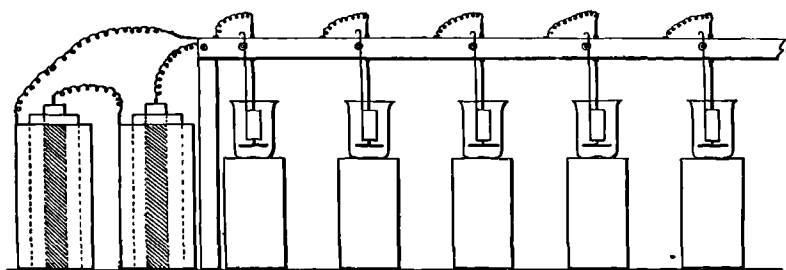


Fig. 139.

Appareil monté pour le dosage électrolytique du cuivre par séries (Ensemble).
Environ 1/8 grandeur.

Le vase poreux intérieur, contenant la baguette de zinc amalgamée est rempli d'acide sulfurique dilué au 1/10. La solution de sulfate de cuivre peut servir pendant plusieurs mois : mais l'acide dilué doit être changé chaque jour.

1040. Disposition de l'appareil. — Les fils conducteurs du courant sont fixés sur un support de longueur convenable pour le nombre d'essais que l'on se propose de mener simultanément.

Le conducteur positif, formé par un gros fil de cuivre, est placé sur la face supérieure du support en bois ; de distance en distance sont soudées des spirales de fil de cuivre H destinées à fournir la force électrique à chaque couple. L'extrémité de chacun de ces fils est réunie à l'électrode positive du couple par un petit assemblage à vis (A fig. 140).

Quant au conducteur négatif, il suit la face arrière du support et de distance en distance sont engagées et soudées sur ce fil des vis de forme

¹ On aura tout avantage à prendre pour cela des vases en tôle de cuivre rouge embouti.

spéciale dites *terminals*¹ qui traversent le support en bois et dont la partie antérieure reçoit la tige de l'électrode négative (voir E, fig. 141).

Le support lui-même est porté sur deux pieds de telle façon que la traverse supérieure horizontale soit à 30 centimètres environ au-

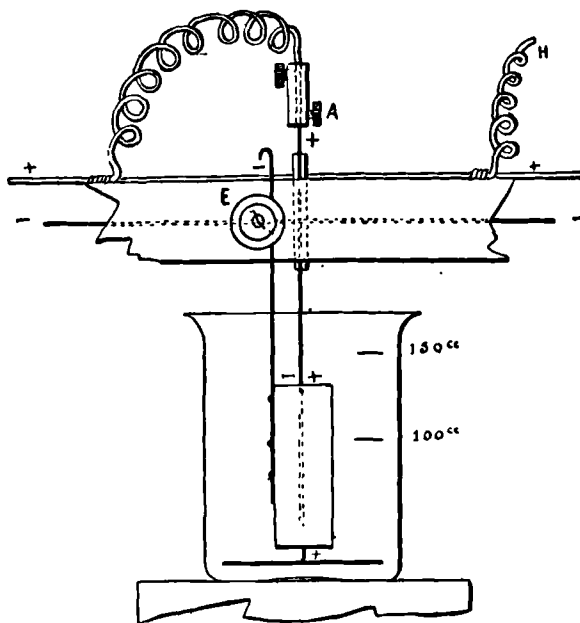


Fig. 140.

Dosage électrolytique du cuivre par séries. Détail d'un couple électrolytique.

Environ 1/3 grandeur.

dessus du sol. Cette traverse carrée mesure environ 25 millimètres de côté, elle est percée à côté de chacune des vis *terminals* d'un trou vertical dans lequel on engage un tube de verre qui sert à isoler la tige de l'électrode positive.

1041. Electrodes. — Elles sont en platine. L'électrode positive est constituée par un fil de platine roulé en spirale à l'une de ses extrémités, ainsi que le montre la figure 141 (+); elle pèse environ 8 grammes. L'électrode négative pesant environ 12 gr. est formée d'un cylindre de platine, sur le côté duquel est rivée une tige de platine (voir fig. 141). Chacun des cylindres peut recevoir un dépôt de 1 gramme à 1^{er}, 5 de cuivre. On

¹ On trouve ces vis chez tous les fournisseurs d'appareils électriques.

se trouvera bien de numérotter les divers cylindres avec des chiffres romains qu'il est aisé de tracer avec une pointe de couteau.

Le poids de chaque cylindre est soigneusement noté, ce qui permet de suivre les petites variations qu'il subit peu à peu. En effet l'usure des cylindres est régulière, elle atteint en moyenne un demi-milligramme par mois quand les cylindres servent journellement.

Les *gobelets* dans lesquels on place la solution de cuivre à électrolyser sont des vases cylindriques en verre de Bohême de 200 centimètres cubes de capacité. Ils portent des traits de repère à 100 et 150 centimètres cubes. On les place sur des parallépipèdes en bois qui servent de support mobile pour les mettre à la hauteur voulue.

Le dessin d'ensemble, à un tiers de grandeur naturelle, que nous donnons de l'un des couples et accessoires, permet de comprendre aisément la manœuvre très simple qu'il convient de faire pour monter et démonter l'appareil.

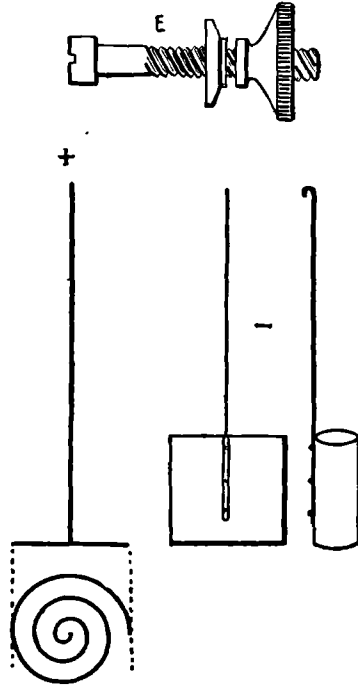


Fig. 141. — Dosage électrolytique du cuivre par séries. Détails.

E, vis terminale. ± Electrodes.
Environ 1/4 grandeur.

1042. Marche de l'analyse. — Les quantités de minerai à prendre pour un essai varient, avec la richesse du dit minerai, ainsi que le montre le tableau suivant :

CUIVRE p. 100 dans le minerai.	POIDS de minerai à prendre.
1 à 5 p. 100.	5 grammes.
5 à 10 —	3 —
10 à 30 —	2 —
30 à 50 —	1 ^{sr} ,5
50 à 100 —	1 gramme.

La prise de minerai est traitée par l'acide nitrique. On évapore à sec et on reprend par l'acide chlorhydrique. S'il reste un résidu noir, il est dû généralement à la présence des matières organiques. Ce résidu sera

filtré, calciné et s'il contient quelque peu de cuivre, on appréciera la teneur de ce métal par les procédés colorimétriques, ou volumétriques. Règle générale, cependant, le résidu est blanc, sableux.

Le cuivre est séparé de la solution principale à l'état de sulfure par un courant d'hydrogène sulfuré; la liqueur claire est décantée à travers un filtre. Le précipité lavé et celui qui est resté sur le filtre sont dissous dans 15 centimètres cubes d'acide nitrique et on évapore presque à sec. On reprend avec 20 centimètres cubes d'eau, on chauffe légèrement et on filtre de manière à recevoir la liqueur dans les gobelets où l'on doit effectuer l'électrolyse. On porte à 100 centimètres cubes le volume du liquide. On met en place tous les gobelets et on s'assure que le courant passe en observant la production de bulles d'oxygène sur la spirale de platine, tandis que le cylindre de platine se recouvre de cuivre. On laisse passer le courant pendant seize à dix-sept heures, du soir au lendemain matin; la solution est alors décolorée.

Sans interrompre le courant, on détache les cylindres de platine et on les enlève du gobelet en retirant chacun des supports en bois qui soutiennent ces gobelets. On plonge successivement les cylindres dans deux gobelets qui contiennent de l'eau distillée et de l'alcool, puis on les met à l'étuve pour les sécher. Il suffit ensuite de les peser.

L'augmentation de poids correspond au cuivre déposé. Ce dernier sera de couleur saumon, soyeux ou cristallin et formera un dépôt adhérent qui ne doit pas pouvoir être détaché par frottement.

Lorsque le dépôt contient du bismuth, même en proportion très faible le métal paraît grisâtre.

Il reste à déterminer colorimétriquement la petite quantité de cuivre restée en dissolution, quantité qui ne dépasse généralement pas 4 ou 5 milligrammes. A cet effet on ajoute à la solution électrolysée 30 centimètres cubes d'ammoniaque au demi et on dilue exactement jusqu'au trait marqué 150 centimètres cubes. On mélange bien en se servant de la tige spirale comme d'un agitateur. On laisse déposer le précipité qui a pu se produire et on filtre. On prélève 100 centimètres cubes de la liqueur filtrée bleue et on évalue, par comparaison avec des liqueurs types, la quantité de cuivre non précipitée par le courant. Comme l'essai calorimétrique a porté seulement sur les $\frac{2}{3}$ de la solution, il ne faut pas oublier de multiplier par $\frac{3}{2}$ le résultat trouvé.

On obtient donc la teneur totale de cuivre qui peut résulter des 3 déterminations :

1° Cuivre resté dans le résidu insoluble, généralement de simples traces;

- 2° Cuivre déposé par le courant électrique ;
 3° Cuivre resté dans la solution électrolysée.

1043. Remarque. — Avec un courant suffisamment intense on ne doit pas retrouver de cuivre dans le liquide électrolysé.

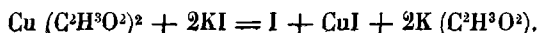
C. — Procédés volumétriques.

1044. Les procédés volumétriques proposés pour doser le cuivre sont nombreux. Nous en décrivons deux qui répondent à des nécessités différentes.

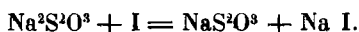
1045. 1° *Le procédé par l'iodure de potassium et l'hyposulfite de soude*¹ qui permet de doser avec une exactitude très grande des quantités de cuivre variant de 0^{sr},0001 à 0^{sr},250, ainsi que nous avons eu l'occasion de le vérifier fréquemment et de le démontrer relativement au dosage du cuivre dans les produits de la sidérurgie. Voir chapitre XI.

En apportant à ce procédé quelques modifications qui varient avec la nature des matières à examiner, il sera facilement applicable dans tous les cas restant compris dans les limites ci-dessus indiquées.

1046. Principe. — Séparer le cuivre (sous forme de sulfure au moyen de l'hyposulfite de soude) et l'amener en solution acétique dans laquelle on ajoute de l'iodure de potassium ; il se forme de l'iodure de cuivre et de l'iode qui reste dissous dans l'excès d'iodure :



On titre l'iode libre au moyen d'une liqueur d'hyposulfite de soude, avec l'empois d'amidon comme indicateur.



1047. Mode opératoire. — On pèse deux fois 2 grammes de minerai que l'on attaque par 60 centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu de moitié avec de l'eau dans une fiole poire de 500 centimètres cubes sur laquelle on place un entonnoir. Mais lorsque l'attaque paraît terminée, on ajoute 5 centimètres cubes d'acide nitrique fort pour oxyder le soufre qui peut exister ; on ajoute ensuite 50 centimètres cubes d'acide sulfurique au demi et on chauffe jusqu'à expulsion complète de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique, ce que l'on reconnaît pour ce der-

¹ Le principe de ce procédé a été indiqué par DE HÄREN.

nier en faisant condenser les vapeurs dans un verre de montre de façon à obtenir quelques gouttes de la liqueur auxquelles on ajoute une goutte de nitrate d'argent qui ne doit pas donner de précipité de chlorure. On laisse refroidir et on étend à 300 centimètres cubes avec de l'eau bouillante¹; puis on réduit le fer au minimum par addition d'hyposulfite de soude en cristaux dont on ajoute un excès (soit 3 grammes environ). Pour s'assurer que tout le fer est ramené au minimum, il suffit de prélever une goutte de la liqueur et de la mettre en contact avec une goutte de solution concentrée de sulfocyanure de potassium; dans l'affirmative, il ne doit pas se produire de coloration rouge. On fait bouillir pendant quinze minutes environ pour faire rassembler le sulfure de cuivre formé, le résidu siliceux et le soufre déposé. Puis on filtre à chaud pour recueillir le dépôt qui est lavé avec de l'eau bouillante. On enlève le filtre, on le dessèche et on le calcine dans une capsule de porcelaine.

Tout le cuivre se trouve dans le résidu de la calcination sous forme d'oxyde. On laisse refroidir et on traite par quatre ou cinq gouttes d'acide nitrique fort pour dissoudre le cuivre. On chauffe au bain de sable afin d'évaporer à sec et on reprend par une goutte d'acide nitrique fort et cinq ou six gouttes d'eau, on ajoute un faible excès d'ammoniaque et on sépare le résidu sur un petit filtre. On reçoit la liqueur plus ou moins bleue² dans une capsule de porcelaine. On lave à l'eau bouillante; la liqueur filtrée et les eaux de lavage doivent faire un volume d'environ 10 à 20 centimètres cubes, on acidifie avec de l'acide azotique et on évapore à sec, au bain de sable.

S'il reste des sels ammoniacaux, on reprend avec deux ou trois gouttes d'eau. Si les sels ammoniacaux ont été volatilisés en laissant un résidu vert noirâtre on ajoute une goutte d'acide nitrique et deux ou trois gouttes d'eau. On obtient ainsi la totalité du cuivre en liqueur azotique. Pour la faire passer en liqueur acétique, on ajoute un léger excès de solution concentrée de carbonate de soude (à 10 p. 100); la liqueur devient bleue puis, on acidifie avec une quantité un peu plus que suffisante d'acide acétique au 1/5. Dans la liqueur ainsi préparée et dont le

¹ A ce moment il est préférable de filtrer, surtout si le minerai traité est notablement siliceux, car le résidu insoluble présent nuit à la régularité de l'ébullition ultérieure qui se produit par soubresauts. On risque de perdre le dosage, d'ailleurs la filtration et le lavage du résidu siliceux sont rapides et faciles.

² Au bout de peu de temps de pratique de ces essais, on apprécie exactement la teneur de cuivre d'après l'intensité de la teinte bleue de la liqueur ammoniacale. Il est certain que l'on pourrait évaluer colorimétriquement la proportion de cuivre d'après l'intensité de la teinte bleue ainsi produite. (Voir ch. IX, *Cuivre*). Si la liqueur est incolore, il est inutile de poursuivre l'essai: on considère le minerai comme étant exempt de cuivre.

volume ne doit pas dépasser 3 à 5 centimètres cubes, on ajoute 1 gramme d'iodure de potassium en cristaux qui détermine la production d'un précipité blanc jaunâtre au sein d'une liqueur plus ou moins brunie par la présence de l'iode libre résultant de la réaction.

Pour déterminer la quantité d'iode, on étend à 20 ou 25 centimètres cubes avec de l'eau, dans la capsule, et on fait couler goutte à goutte l'hyposulfite de soude au moyen d'une burette. On agite constamment et lorsque la teinte de la liqueur n'est plus que jaune paille, on sensibilise par addition de cinq ou six gouttes d'empois d'amidon, puis on verse de l'hyposulfite jusqu'à décoloration complète.

Il arrive parfois que la liqueur se recolore après cinq ou dix minutes; il ne faut pas se préoccuper de ce phénomène qui n'a aucune action sur l'exactitude de la titration.

1048. Liqueur d'hyposulfite. — On la prépare en dissolvant 4 grammes d'hyposulfite cristallisé pur dans un litre d'eau, 1 centimètre cube de cette solution correspond à environ 0,001 de cuivre.

1049. Détermination du titre de la liqueur d'hyposulfite. — On prépare d'abord une liqueur de cuivre en dissolvant 1 gramme de cuivre électrolytique dans 10 centimètres cubes d'acide nitrique au demi; on complète le volume de la solution à 1 litre :

$$1 \text{ centimètre cube} = 0,001 \text{ de cuivre.}$$

Pour déterminer la valeur de l'hyposulfite on prélève 10 centimètres cubes de cette liqueur = 0,010 de cuivre; on les neutralise avec l'ammoniaque, puis on acidifie légèrement par l'acide nitrique, on évapore à sec, et on continue exactement comme s'il s'agissait d'un essai. Il faut n centimètre cubes d'hyposulfite pour détruire l'iode mis en liberté; donc titre = $\frac{0,010}{n}$.

1050. Remarques. — I. Cette méthode, dont la description est longue, mais dont la pratique est aisée, nous donne d'excellents résultats pour le dosage du cuivre dans les minerais de fer, dans les résidus de pyrites grillées, dans les fers, les fontes et les aciers; à propos du dosage du cuivre dans ces métaux nous citerons divers essais de vérification que nous avons effectués.

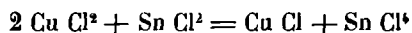
1051. — II. Quand il existe en proportion très faible dans les minerais de fer, le cuivre n'y est pas très régulièrement réparti. Aussi est-il prudent de faire simultanément deux essais et de prendre, s'il y a lieu, la moyenne des résultats obtenus.

1052. — III. Dans ce mode de dosage, les métaux étrangers que l'on peut

trouver habituellement dans les minerais de fer n'exercent aucune influence. Le zinc n'est pas précipité ; le sulfure d'arsenic est volatilisé par la calcination, le sulfure de plomb est transformé en sulfate qui reste sur le filtre avec le résidu siliceux, etc.

1053. 2° *Le procédé par le chlorure stanneux* (procédé de WEILL) qui sera décrit complètement ci-dessous, d'après BALLING.

1054. *Principe de la méthode.* — Si dans une liqueur chlorhydrique et bouillante contenant du chlorure ou du sulfate cuivrique on verse du chlorure stanneux, le sel cuivrique est ramené à l'état de sel cuivreux et la liqueur, de verte qu'elle était, devient incolore ; la formule suivante exprime la réaction qui se produit :



La décoloration de la liqueur marque assez nettement la fin de la réaction. Cependant on peut rendre celle-ci plus sensible encore en ajoutant à la solution cuivrique quelques gouttes de bichlorure de mercure qui produisent un louche blanc dû à la formation du calomel sous l'influence du chlorure stanneux dès que celui-ci se trouve en excès, c'est-à-dire quand tout le cuivre est ramené à l'état de chlorure cuivreux.

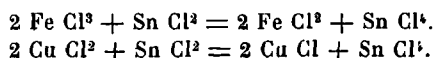
1055. *Mode opératoire.* — Suivant la teneur de cuivre présumée, on opère sur 2 grammes à 5 grammes de minerai que l'on dissout dans l'eau régale. On ajoute de l'acide sulfurique et on évapore à siccité, ou bien on fait digérer jusqu'à ce qu'il commence à se dégager des fumées d'acide sulfurique, ce qui prouve que tout l'acide nitrique a été expulsé. On étend avec de l'eau de manière à faire un volume connu et on filtre. On prélève une partie aliquote de la liqueur filtrée, on y ajoute de 5 à 10 centimètres cubes de HCl et on la porte à l'ébullition ; puis on y fait couler peu à peu du chlorure stanneux jusqu'à ce que la liqueur essayée soit devenue à peu près incolore. On ajoute alors 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et on observe s'il se produit une légère coloration verte que l'on ferait disparaître par addition de quelques gouttes de la solution d'étain. L'essai est alors terminé ; le terme de la réaction est confirmé par le trouble blanchâtre qui se produit au sein de la liqueur après addition de bichlorure de mercure.

1056. *Liqueurs nécessaires.* — On emploiera pour cet essai la liqueur de chlorure stanneux qui sert pour le dosage du fer (voir chapitre XI, § 1314).

On déterminera le titre de cette liqueur en opérant, dans les condi-

tions ci-dessus indiquées, avec une quantité connue de cuivre pur électrolytique mis en solution sulfurique ou bien avec une solution titrée de sulfate de cuivre pur.

1057. *Nota.* — On peut calculer le titre pour cuivre de la liqueur de chlorure stanneux d'après son titre pour fer. En effet, si l'on compare les 2 réactions qui représentent la réduction des chlorures ferrique et cuivrique :



On voit que : une même quantité de liqueur stanneuse réduit des quantités de cuivre et de fer proportionnelles à leur poids atomique. Il en résulte que le titre cuivre sera les $\frac{63,5}{56,0}$ du titre fer; c'est-à-dire que l'on obtiendra le titre cuivre en multipliant le titre fer par 1,134.

1058. *Observation.* — *Influence des métaux étrangers.* Par suite de la façon dont est faite l'attaque, la silice, le plomb sous forme de sulfate, l'argent sous forme de chlorure sont éliminés par filtration. Parmi les métaux qui passent en dissolution : le nickel et le cobalt sont nuisibles, car leur couleur est gênante pour l'appréciation de la décoloration.

L'arsenic n'exerce pas d'action fâcheuse.

L'antimoine est nuisible, car il est également ramené au minimum par le chlorure stanneux sans que ce changement d'état d'oxydation soit marqué par une réaction visible. Il faudra donc éliminer l'antimoine avant d'appliquer la méthode ¹.

Quant au fer, il agit exactement de la même façon que le cuivre. On sera donc obligé de séparer d'abord le fer par précipitation à l'état d'oxyde ferrique au moyen d'un excès d'ammoniaque, ou bien en précipitant le cuivre à l'état de sulfure ou de métal qui seront redissous et titrés comme il a été dit.

1059. *Dosage simultané du cuivre et du fer.* — *Principe.* —

A. Déterminer la quantité totale de chlorure stanneux nécessaire pour décolorer les chlorures ferrique et cuivrique.

B. D'un autre côté, déterminer la proportion de fer; calculer la quantité de chlorure stanneux nécessaire pour réduire le chlorure ferrique correspondant et la retrancher de celle que l'on a versée pour la réduction.

¹ M. WEIL a proposé de réduire simultanément l'acide antimonique et le sel cuivrique, puis de faire peroxyder ce dernier par l'action de l'air et de titrer de nouveau le cuivre seul.

lion des deux perchlozures. La différence représente le chlorure stanneux utilisé pour la réduction du chlorure cuivrique.

1060. Mode opératoire. — Sur une portion de la liqueur à essayer on fait l'essai par le chlorure stanneux.

Dans une autre portion, on ajoute quelques morceaux de zinc ; le cuivre est précipité à l'état métallique et le chlorure ferrique ramené à l'état de chlorure ferreux ; on décante la liqueur incolore et on détermine au moyen du permanganate de potasse titré (voir § 1320) la quantité de fer qu'elle contient.

La teneur trouvée sert à calculer le chlorure stanneux correspondant au fer et ensuite celui qui correspond au cuivre.

1061. Remarques. — I. La méthode par le chlorure stanneux est à la fois rapide et précise. BALLING a effectué de cette façon un grand nombre de dosages, et il a obtenu des résultats qui concordent parfaitement avec ceux obtenus par d'autres procédés dont l'exactitude est éprouvée. Des expériences de contrôle effectuées sur des quantités différentes de métal ont donné des résultats parfaitement concordants ou ne s'éloignant pas de plus de 0,1 à 0,2 p. 100.

1062. — II. Parmi les autres méthodes volumétriques, plus ou moins employées, mais qui ont toutes leurs partisans, nous citerons :

1063. — A. *La méthode de PELOUZE.* — Le cuivre est précipité de sa dissolution ammoniacale bleue par une solution titrée de sulfure de sodium.

1064. — B. *La méthode de M. PAILLET par le cyanure de potassium.* — La solution ammoniacale bleue contenant le cuivre est décolorée par l'addition d'une liqueur titrée de cyanure de potassium.

1065. — C. *La méthode de M. SCHWARTZ.* — Le cuivre est transformé en tartrate double de cuivre et de potasse, puis précipité par addition de glucose. Le protoxyde obtenu est traité par une quantité connue de perchlorure de fer dont une quantité équivalente est ramenée à l'état de protochlorure que l'on dose par le caméléon.

1066. — D. *Le procédé de M. MOHR.* — Le cuivre est précipité comme pour C, puis le protoxyde de cuivre est dissous dans l'acide chlorhydrique et le chlorure de sodium ; le protochlorure de cuivre est dosé avec le caméléon titré qui le transforme en bichlorure.

1067. — E. *Le procédé de M. TERRELL.* — La solution sulfurique du cuivre est traitée par un excès d'ammoniaque et on fait bouillir avec du sulfite de soude jusqu'à décoloration complète ; puis on acidifie avec HCl, on fait bouillir pour chasser SO² et on titre le sel cuivreux avec le permanganate.

1068. — F. *Le procédé de M. VOLHARD,* qui traite la solution cuivreuse par

un excès de sulfocyanure de potassium et déterminé l'excès de réactif ajouté au moyen du nitrate d'argent.

1069. — G. *Le procédé* GALETTI. — Précipitation du cuivre par une solution titrée de ferrocyanure de potassium.

D. — Procédés colorimétriques.

1070. Nous signalerons deux de ces procédés :

1° *Par le ferrocyanure de potassium*, pour l'évaluation de très petites quantités de cuivre ;

2° *Par l'ammoniaque*, pour l'évaluation de quantités de cuivre un peu plus importantes, mais ne dépassant pas quelques milligrammes.

1° PROCÉDÉ PAR LE FERROCYANURE DE POTASSIUM¹.

1071. *Principe.* — Quand on ajoute quelques gouttes de solution de ferrocyanure de potassium à une liqueur neutre de cuivre, on obtient une coloration rouge ou brune d'autant plus intense que la quantité de cuivre existante est plus forte.

1072. *Liqueurs nécessaires.* — *a.* Solution titrée de cuivre ; on la prépare en dissolvant 0^{gr},395 de sulfate de cuivre cristallisé pur dans 1 litre d'eau.

1 centimètre cube de cette solution contient 0^{gr},0001 de cuivre.

b. Solution d'azotate d'ammoniaque : dissoudre 100 grammes de sel cristallisé dans de l'eau et porter le volume à 1 litre.

c. Solution de ferrocyanure ; obtenue en dissolvant 1 partie de ce sel dans 25 parties d'eau.

1073. *Appareils nécessaires.* — Deux éprouvettes (de verre bien clair) cylindriques et marquées d'un trait indiquant le volume de 150 centimètres cubes.

Il faut employer, en outre, une burette quelconque graduée en 1/10 de centimètres cubes et une pipette de 5 centimètres cubes.

1073 bis. *Pratique de l'essai.* — La liqueur cuivrique doit être neutre. Si elle est acide, on la rend alcaline avec de l'ammoniaque dont on chasse l'excès par ébullition.

Si elle est alcaline, on l'acidifie par l'acide nitrique, puis on la rend alcaline par l'ammoniaque et on chasse l'excès de cet alcali par l'ébullition.

¹ D'après R. JAGNAUX, *Analyse chimique des substances commerciales, etc.*

Le volume occupé par la liqueur à essayer sera inférieur à 150 centimètres cubes ; dans le cas contraire, on le réduirait par évaporation. Pour faire l'essai on verse 5 gouttes de solution de ferrocyanure dans chaque éprouvette, puis dans l'une des éprouvettes on verse la solution à essayer qui prend une teinte brune plus ou moins intense et on porte le volume à 150 centimètres cubes ; dans la deuxième éprouvette on ajoute de l'eau jusqu'au trait de jauge de 150 centimètres cubes. On ajoute ensuite dans chaque éprouvette 5 centimètres cubes de solution d'azotate d'ammoniaque et on verse peu à peu, au moyen de la burette graduée, de la solution de cuivre dans la deuxième éprouvette, en agitant constamment, jusqu'à ce que l'on ait obtenu l'égalité des teintes, à égalité de volume.

La quantité de solution de cuivre ajoutée indique la proportion de cuivre que contient la liqueur essayée.

1074. Nota. — Il faut opérer en l'absence du fer. Ce métal est éliminé par 2 ou 3 précipitations successives au moyen de l'ammoniaque, puis on titre le cuivre dans les liqueurs filtrées après avoir chassé l'excès d'ammoniaque par ébullition.

2° PROCÉDÉ PAR L'AMMONIAQUE

1075. Principe. — Les sels cuivriques, additionnés d'un excès d'ammoniaque, donnent une coloration bleue d'autant plus intense que la quantité de cuivre existante est plus grande.

1076. Préparation de la solution. — Quand il s'agit d'un minerai pauvre, d'une scorie, d'un résidu d'attaque, etc., la matière est mise en dissolution par l'eau régale et on sépare le cuivre sous forme de sulfure par l'hydrogène sulfuré ou l'hyposulfite de soude en suivant les méthodes connues.

La filtre contenant le sulfure, mélangé ordinairement de soufre, est séché et calciné. Les cendres sont dissoutes dans 5 centimètres cubes d'acide nitrique ; on ajoute 10 centimètres cubes d'ammoniaque diluée et on filtre, à travers un papier à filtration rapide, en recevant la solution bleue dans une éprouvette graduée analogue à celles que l'on emploie pour le procédé ci-dessus (§ 1073).

D'ailleurs l'évaluation de la teneur de cuivre est faite de la même manière en prenant comme type une solution de nitrate de cuivre préparée en dissolvant 0^r,5 de cuivre électrolytique dans 10 centimètres cubes d'acide nitrique et portant le volume à 1 litre. 1 centimètre cube = 0,0005 Cu.

1077. **Remarques.** — *a.* D'après les observations de BERINGER, il faut avoir soin d'opérer à une température aussi basse que possible; quand celle-ci est élevée, la teinte paraît affaiblie.

b. La quantité d'ammoniaque libre convenable pour obtenir une teinte franchement bleue est de 5 centimètres cubes par 50 centimètres cubes de liqueur.

c. Il faudra éviter soigneusement la présence du sulfate d'ammoniaque et opérer en solution nitrique ou chlorhydrique.

Dosage de quantités importantes de cuivre par la méthode dite à l'iodure.

1078. **Avant-propos.** — Le dosage du cuivre par l'électrolyse donne assurément des résultats excellents, mais ceux-ci ne sont obtenus qu'au prix de beaucoup de soins, de temps et au moyen d'un matériel coûteux. Aussi bon nombre de chimistes ont-ils essayé de remplacer les procédés électrolytiques par le titrage à l'hyposulfite; c'est-à-dire en suivant les principes de la méthode décrite et étudiée en vue du dosage de petites quantités de cuivre dans les produits sidérurgiques (voir § 1443 et suiv.; § 1750 et suiv.).

Quand il s'agit de doser des quantités importantes de cuivre (de 0,010 et au-dessus) il importe d'observer diverses précautions dont les extraits suivants des travaux de M. WESTMORELAND et de M. H. Low donneront une idée.

1079. **Essais de M. Westmoreland.** — Le métal ou le minerai à analyser est mis en dissolution; puis on convertit les métaux en sulfates par évaporation avec l'acide sulfurique.

Le cuivre est alors séparé sous forme de sulfure par précipitation au moyen de l'hyposulfite de soude. Le précipité est calciné et redissous dans l'acide nitrique; la solution concentrée est additionnée de carbonate de soude pour obtenir un précipité appréciable que l'on redissout ensuite dans l'acide acétique dont on verse même un petit excès. On ajoute alors l'iodure de potassium en cristaux, à raison de 10 parties d'iodure pour une partie de cuivre présent, et on procède au titrage par l'hyposulfite comme à l'ordinaire.

Par application de la méthode ci-dessus, dont les détails manquent malheureusement de précision, M. WESTMORELAND a obtenu les résultats consignés ci-contre.

MATIÈRES ANALYSÉES	CUIVRE POUR 100	
	Méthode à l'iodure.	Par l'électrolyse.
Cuivres précipités.	<i>a</i> 77,68	<i>a</i> { 77,67 77,74
	<i>b</i> { 73,38 73,30	<i>b</i> { 73,24 73,18
	<i>c</i> { 86,78 86,82	<i>c</i> { 86,80 86,83
	<i>d</i> 71,86	<i>d</i> 71,83
	<i>e</i> 63,24	<i>e</i> { 63,20 63,30
Mattes cuivreuses.		

Minerais grillés, pyrites et minerais divers.	}	<i>f</i>	44,43	<i>f</i>	44,37
		<i>g</i>	23,54	<i>g</i>	23,62
		<i>h</i>	10,174	<i>h</i>	10,176
		<i>i</i>	30,91	<i>i</i>	30,82

1080. *Méthode décrite par M. H. Low*¹. — Cette méthode est aujourd'hui d'un emploi courant aux mines de Denver (Colorado) ; en voici la description avec les dernières modifications dont elle a été l'objet.

Détermination du titre de la liqueur d'hyposulfite. — La liqueur employée renferme 19 grammes de sel cristallisé pur par litre.

Pour titrer, on prend 0 gr. 200 de cuivre électrolytique et on les introduit dans une fiole de 250 centimètres cubes de capacité. On ajoute 5 centimètres cubes d'un mélange à volumes égaux d'acide nitrique concentré et d'eau, et on chasse avec soin les vapeurs nitreuses par ébullition prolongée. On ajoute alors 6 à 7 gr. d'acétate de zinc cristallisé dissous dans 15 à 20 centimètres cubes d'eau. On fait bouillir pendant un moment ; on refroidit à la température ordinaire et on dilue à 50 centimètres cubes environ avec de l'eau. On ajoute alors 3 grammes d'iode de potassium et on agite jusqu'à dissolution complète.

Le cuivre est précipité avec mise en liberté d'iode que l'on titre par addition d'hyposulfite de soude jusqu'à disparition presque complète de la teinte brune, puis on ajoute de l'eau d'amidon en quantité suffisante pour obtenir une coloration bleue intense. On achève le titrage jusqu'à ce que cette teinte ait disparu.

1 centimètre cube d'hyposulfite correspond à 0,005 Cu, environ.

1081. *Traitement des minerais*. — On traite 0 gr. 500 de minerai dans une fiole de 250 centimètres cubes par 5 à 6 centimètres cubes d'acide nitrique concentré et l'on évapore jusqu'à sec. On ajoute alors 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et l'on fait bouillir de nouveau. Dès que la reprise est faite, on ajoute 5 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et l'on chauffe fortement jusqu'à ce que les acides les plus volatils aient été chassés et que les vapeurs d'acide sulfurique commencent à apparaître.

On laisse refroidir, on ajoute 20 centimètres cubes d'eau froide et l'on porte à l'ébullition pour dissoudre les sulfates anhydres de fer, etc. On filtre pour séparer principalement le sulfate de plomb et l'on reçoit le liquide filtré dans une petite fiole poire. On lave la fiole et le filtre à l'eau bouillante de manière à ne pas dépasser le volume de 50 à 60 centimètres cubes.

On introduit dans la fiole deux lames d'aluminium, on ajoute 5 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et l'on porte à l'ébullition après avoir recouvert la fiole. Au bout de six à sept minutes d'ébullition, tout le cuivre est précipité. En général, il n'adhère pas à l'aluminium ; dans le cas contraire, il est facile de l'en détacher avec une baguette de verre. On filtre pour recueillir le cuivre qui est lavé avec de l'eau chaude.

Afin de séparer de l'aluminium les dernières particules de cuivre qu'il pourrait retenir, on ajoute, dans le vase où sont restées les baguettes, 5 cen-

¹ *Moniteur scientifique* du Dr Quesneville, avril 1897, p. 309.

timètres cubes d'un mélange à parties égales d'eau et d'acide nitrique concentré ($d = 1,42$). On chauffe, sans atteindre l'ébullition pour éviter d'attaquer inutilement l'aluminium. Les lames peuvent servir à un certain nombre de dosages.

Lorsque les parcelles de cuivre adhérentes au verre ou à l'aluminium sont dissoutes, on filtre en recevant la solution dans la fiole qui contient la portion principale du précipité.

On chauffe pour dissoudre tout le cuivre, on ajoute 0 gr. 500 de chlorate de potasse et on prolonge encore l'ébullition pendant quelques minutes. On étend avec les eaux de lavage du filtre et de la fiole de façon à obtenir un volume de liquide aussi faible que possible. On fait bouillir quelques instants pour chasser les vapeurs nitreuses.

Tout le cuivre se trouve alors dans la fiole à l'état de nitrate. On ajoute de l'acétate de zinc et on procède au titrage comme il a été dit ci-dessus.

1082. — Remarques : I. Théoriquement il suffirait, pour précipiter 0^g,300 de cuivre par l'iodure de potassium, d'ajouter 2^g,620 de ce sel : pratiquement, la réaction est plus rapide et plus nette en prenant un excès (c'est-à-dire 3 grammes) d'iodure de potassium.

1083. — II. La méthode est applicable en présence de l'argent. Quant au plomb et au bismuth, ils donnent des iodures jaunes qui peuvent masquer le point final de la réaction avant l'addition d'amidon.

Mais le plomb est presque totalement éliminé par le traitement préliminaire. Si la présence du bismuth est soupçonnée, il sera bon d'ajouter l'amidon un peu plus tôt que de coutume.

L'arsenic n'a aucune influence sur le titrage quand il a été transformé en acide arsenique.

1084. — III. La réapparition de la coloration bleue longtemps après le titrage n'a aucune signification au point de vue des résultats ; mais la réapparition rapide de cette coloration peut indiquer, soit une combinaison incomplète de tout l'acide nitrique avec le zinc, soit la présence persistante de vapeurs nitreuses provenant de l'attaque. Il est donc absolument essentiel de chasser avec soin ces vapeurs par une ébullition prolongée dans le traitement préliminaire.

ANALYSE COMPLÈTE DES MINÉRAIS DE CUIVRE

1086. Avant-propos. — L'analyse complète des minerais de cuivre est une opération relativement facile quand il s'agit des pyrites cuivreuses ou du cuivre natif, des minerais oxydés ou carbonatés purs.

Par contre, l'analyse des cuivres gris, de la bournonite, et autres minerais complexes est un travail fort délicat.

À titre d'indication générale, nous décrirons l'analyse de la pyrite cuivreuse d'après M. TERREIL, et celle de cuivre gris d'après la méthode que nous employons.

Analyse d'une pyrite cuivreuse.

1087. L'examen d'un tel minerai comporte :

- a. Le dosage de la gangue ;
- b. Le dosage du soufre ;
- c. Le dosage du fer ;
- d. Le dosage du cuivre ;
- e. La recherche et le dosage des autres métaux qui peuvent se trouver éventuellement dans la pyrite.

1088. Marche à suivre. — On traite 1 à 5 grammes de minerai par l'acide nitrique fort, que l'on ajoute par petites portions et l'on porte ensuite à l'ébullition. Lorsque l'attaque paraît terminée, on étend d'eau et on filtre pour recueillir la *gangue* qui est souvent mélangée à du soufre inoxydé.

La liqueur filtrée est étendue et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter le sulfure de cuivre qui est ensuite traité par l'un des procédés connus pour y doser le cuivre.

Le fer est passé dans la liqueur séparée du sulfure par filtration ; pour le doser il faut chasser l'hydrogène sulfuré par l'ébullition, puis on ajoute quelques centimètres cubes d'acide nitrique pour peroxyder le fer et on précipite ce métal par l'ammoniaque. Le précipité d'oxyde ferrique sera calciné et pesé ou mieux encore dissous sur filtre et on dosera le fer par le chlorure stanneux dans la solution chlorhydrique (voir chapitre xi. § 1314).

Pour le dosage du soufre il sera préférable d'opérer sur une prise spéciale de matière et on appliquera l'une des méthodes décrites en détail pour le dosage de cet élément dans les pyrites de fer (voir § 1845).

Quant aux autres métaux qui pourraient exister dans l'échantillon, ils seront séparés et dosés par les méthodes générales.

1089 Argent et or. — Presque toutes les pyrites contiennent de petites quantités d'argent et or qu'il est important de déterminer. Voici comment on opère :

On traite 500 grammes de pyrite par de l'acide azotique étendu de la moitié de son volume d'eau. Lorsque les vapeurs nitreuses cessent d'être abondantes on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique de manière à dissoudre les sous-sels de fer, on évapore le plus possible l'excès d'acide, on étend d'eau et on sépare les parties insolubles par filtration. Dans la liqueur filtrée, dont le volume doit être de 4 litres environ, immerger

une lame épaisse de tôle de fer et abandonner le tout pendant vingt-quatre heures; ce laps de temps est généralement suffisant pour réduire au minimum d'oxydation tout le fer dissous et pour précipiter le cuivre, et les métaux précieux, à l'état métallique.

On lave et on brosse la lame de fer de manière à détacher toute la poudre noire qui adhère au métal; on recueille le précipité, on le sèche et on le fond avec 2 fois son poids de carbonate de soude et une fois son poids de borax.

On obtient de la sorte un culot de cuivre contenant l'or et l'argent. On en prend le poids et on le soumet à la coupellation.

1090. *Nota.* — *a.* Quoique généralement tout l'argent qui se trouve dans la pyrite se dissout dans l'excès de chlorure de fer, il est indispensable de s'assurer par l'ammoniaque que la gangue ne retient pas du chlorure d'argent.

b. Si le culot de cuivre est trop fort pour être coupellé, on pourra le dissoudre dans l'acide nitrique, diluer la solution avec de l'eau et y ajouter une lame de cuivre électrolytique, bien pur, sur laquelle viendra se déposer l'argent; on détachera la poudre noire, on la réunira au résidu insoluble contenant l'or et on coupera le tout avec une pastille de plomb pauvre.

1091. *Exemple d'analyse.* — Pyrite cuivreuse de Toscane d'après M. JAGNAUX.

Cuivre.	18,44
Fer	33,43
Soufre.	39,89
Silice	8,20
Arsenic	} traces.
Antimoine.	
	99,96

Analyse du cuivre gris.

1092. *Résidu siliceux.* — Attaquer 2^{gr}500 de matière, desséchée et en poudre, par 50 centimètres cubes d'eau régale (30^{cc} HCl + 20^{cc} Az O³H), évaporer à sec. Reprendre par 20 centimètres cubes d'HCl, étendre à 100 centimètres cubes, filtrer, laver à l'eau chaude, fortement chlorhydrique, ensuite à l'eau chaude, sécher, calciner et peser.

1093. *Silice.* — Désagréger le résidu siliceux par fusion avec les carbonates alcalins, reprendre par l'eau, acidifier par HCl, évaporer à sec. Reprendre par HCl étendu (1 : 3), filtrer, laver, sécher, calciner et peser.

1094. *Sulfate de baryte.* — Fondre la silice avec six fois son poids

de carbonates alcalins. Reprendre par l'eau chaude, si la liqueur de reprise est limpide, c'est que le minerai ne renferme pas de sulfate de baryte. Dans le cas contraire, filtrer le carbonate de baryte en suspension, laver à l'eau bouillante, dissoudre sur le filtre par l'acide chlorhydrique étendu. La dissolution est portée à l'ébullition, et la baryte précipitée par addition de quelques gouttes d'acide sulfurique. Recueillir sur filtre le sulfate de baryte, laver, sécher, calciner et peser. Retrancher $Ba SO_4$ du poids trouvé pour $Ba SO_4 + Si O_2$, pour obtenir $Si O_2$.

1095. Oxyde de fer, oxyde de manganèse.— Les liqueurs de filtration du résidu siliceux et de la silice sont reçues dans un ballon jaugé de 500 centimètres cubes. Laisser refroidir et parfaire le volume.

Prélever deux fois 200 centimètres cubes de liqueur que l'on verse dans deux fioles poires de 500 centimètres cubes (Soient A et B les deux liqueurs).

Neutraliser par l'ammoniaque, rendre acide par HCl en léger excès ; porter à l'ébullition, ajouter 1 à 2 centimètres cubes de bisulfite de sodium pour réduire le fer, l'arsenic, l'antimoine, etc. Chasser l'anhydride sulfureux par ébullition prolongée, après addition de 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort.

Laisser refroidir jusqu'à 70° C environ, faire passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation du liquide.

Laisser déposer les sulfures, filtrer, laver à l'eau chlorhydrique chargée d'hydrogène sulfuré.

Les filtrats A et B sont portés à l'ébullition pour chasser l'excès d'hydrogène sulfuré.

Laisser refroidir, verser dans chaque fiole 2 à 3 centimètres cubes de brome et un excès d'ammoniaque. Porter à l'ébullition, filtrer les hydrates de fer, de manganèse et d'aluminium ; laver à l'eau bouillante, sécher, calciner et peser.

Dissoudre les deux précipités dans l'acide chlorhydrique et doser le fer dans l'une des dissolutions et le manganèse dans l'autre ; l'alumine s'obtient par différence.

1096. Chaux, dans la liqueur ammoniacale (A), portée à l'ébullition, ajouter un excès d'oxalate d'ammoniaque.

1097. Magnésie, dans le filtrat de la chaux, ajouter de l'ammoniaque et quelques centimètres cubes de phosphate d'ammoniaque.

1098. Zinc, nickel, cobalt. — Se dosent dans la liqueur ammoniacale (B).

1099. Antimoine, plomb, cuivre, bismuth. — Les deux précipités de sulfures A et B sont traités par une solution étendue de potasse afin de dissoudre les sulfures d'antimoine et d'arsenic.

La liqueur renfermant l'antimoine et l'arsenic est décomposée par un léger excès d'HCl. Laisser déposer, filtrer. Percer le filtre, faire tomber avec le moins d'eau possible, le précipité dans un vase de Bohême. Ajouter suffisamment d'acide chlorhydrique concentré pour dissoudre l'antimoine, filtrer le sulfure d'arsenic insoluble. Chasser l'hydrogène sulfuré, par chauffage modéré, ajouter 2 à 3 grammes d'acide tartrique. Titrer l'antimoine par l'iode après avoir rendu alcalin par un excès de bicarbonate de sodium.

Les sulfures insolubles dans la potasse sont dissous dans l'acide azotique chaud ; et la liqueur est reçue dans un vase de Bohême.

Ajouter 10 centimètres cubes d'acide sulfurique (1 : 1) ; évaporer à fumées blanches d'acide sulfurique. Reprendre, filtrer le sulfate de plomb que l'on dissout dans l'acétate d'ammoniaque et précipite le plomb à l'état de chromate.

Dans la liqueur, séparée du sulfate de plomb, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter les sulfures de cuivre et de bismuth que l'on recueille sur filtre.

Les opérations ont été conduites de la même manière dans les deux liqueurs. Un des précipités est redissous dans le moins possible d'acide azotique, le liquide est rendu alcalin par le carbonate d'ammoniaque et chauffé à 80° C. En présence de bismuth, il se produit un précipité de carbonate de bismuth qui est recueilli sur filtre, dissous dans l'acide azotique en recevant la dissolution dans une capsule de porcelaine tarée. Evaporer à sec, calciner et peser à l'état d'oxyde de bismuth.

L'autre précipité renfermant le cuivre et le bismuth est calciné à l'entrée du moufle et le cuivre y est dosé par l'hyposulfite comme il a été dit. Le bismuth donne une coloration rouge brique en présence de l'iodure de potassium mais, en mettant assez tôt l'empois d'amidon, sa présence n'a pas d'influence nuisible sur l'exactitude du dosage du cuivre.

1100. Arsenic. — Attaquer 2 grammes de minerai par l'acide azotique fumant, ajouter 20 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu (1 : 1), évaporer à fumées. Ajouter 60 centimètres cubes d'eau froide, faire 100 centimètres cubes, filtrer, prélever 50 centimètres cubes correspondant à 1 gramme de minerai, distiller en présence d'acide chlorhydrique et de protochlorure de fer, comme il a déjà été dit.

1101. Soufre. — Opérer par fusion au peroxyde de sodium.

1102. Remarque. — Il sera quelquefois nécessaire de modifier quelque peu la méthode indiquée ci-dessus. Il est évident que la séparation exacte du zinc et du plomb par l'hydrogène sulfuré est une opération que nous considérons comme à peu près impossible. Dans le cas où le minerai renfermerait une proportion sensible de ces deux métaux il faudrait faire deux opérations séparées et non pas essayer de doser Pb et Zn sur la même prise d'essai.

ANNEXE

1103. Détermination de l'argent et de l'or dans les pyrites de cuivre et le cuivre gris, par la voie sèche.

On fond :

Minerai	25 grammes.
Litharge.	100 —
Carbonate de soude.	40 —
Borax.	20 —

avec une quantité de nitre variable suivant la proportion de soufre, d'arsenic et autres métaux à oxyder.

Lorsque la matière est en fusion tranquille on ajoute à deux reprises :

Litharge	20 grammes.
Poussier de charbon de bois	1 —

Puis on donne un bon coup de feu;

On obtient de la sorte un culot de plomb contenant du cuivre, que l'on coupelle en rajoutant du plomb pauvre si c'est nécessaire. Le bouton de retour renferme l'argent et l'or; il est pesé et traité par les procédés ordinaires, afin de caractériser et de doser l'or s'il y a lieu.

VENTE DES MINERAIS DE CUIVRE

(d'après M. Paul. F. Chalon).

1104. 1^o Minerais de teneurs supérieures à 2 p. 100.

De la teneur, déterminée par analyse électrolytique sur le minerai desséché à 100°C, on déduit 0,70 d'unité.

L'unité de cuivre est payée au cours du Best-Selected, côte de Londres pendant le mois de la livraison, avec diminution de 2 s. 6 d. à 3 s. par unité.

Le poids, humidité déduite, est compté à raison de 21 cwts pour 20, soit 1 066 kilos par tonne au lieu de 1 016.

Le soufre est payé, à partir de 30 ou 35 p. 100, à raison de 2 d. unité.

1105. *Exemple* : Vente de 100 tonnes de 1.016 k; minerai sec à 3 p. 100. Le cours est £ 70.

Valeur de l'unité :

$$14 - 3 = 11 \text{ s., soit } 13 \text{ fr. } 75.$$

Valeur totale :

$$95,31 \times 2,30 \times 13,75 = 3.014 \text{ francs.}$$

Soit 30 fr. 14 par tonne de 1.016 kilos.

1106. 2° *Cément de cuivre ou cascara d'Espagne.*

De la teneur, déterminée par l'analyse électrolytique, sur la matière desséchée à 100° C, on déduit une unité. On paie le kilogramme de cuivre contenu à raison de 1 fr. 05, en supposant le cours du Best Selected à £ 50, et on ajoute 0 fr. 02 par livre sterling au-dessus de 50.

Exemple : 100 sacs de 50 kilos de cascara à 70 p. 100. Le cours est £ 70.

Poids total brut	5.000 kg.
4 p. 100 d'humidité.	50 —
Poids net	4.950 kg.

Cuivre contenu :

$$4.950 (70-1) = 3.415 \text{ kilos } 5.$$

Prix du kilogramme de cuivre :

$$1,05 + (20 \times 0,02) = 1 \text{ fr. } 45.$$

Prix de vente :

$$3.415,50 \times 1,45 = 4.952 \text{ fr. } 47.$$

Soit : 990 fr. 50 par tonne de cascara desséchée, à 70 p. 100 de cuivre.

FORMULE D'ACHAT POUR MINERAI DE CUIVRE

(Echo des Mines et de la Métallurgie.)

1107. Etant donné le prix à Londres de la tonne de cuivre Best Selected, à 70 livres sterling, on paie le kilogramme de cuivre que contient le minerai :

		Francs.		
De 3 à 6 p. 100	0,80	le kilogr.	} Essai effectué par un chimiste connu, par la voie électrolytique, en déduisant 1 p. 100.
6 à 15	—	0,85	—	
15 à 20	—	0,90	—	
20 à 30	—	0,95	—	
30 à 35	—	1,00	—	

La tonne de minerai est de 1.020 kgs.

Pour chaque livre sterling, dont le prix du cuivre Best Selected, hausse ou baisse à Londres, on augmente ou on diminue de 0 fr. 02 le kilogramme de cuivre.

Le tout f. o. b., moins 2 francs par tonne pour magasinage, commission, mise à bord et droits d'exportation.

MARCHÉ DES MINÉRAIS ET MATTES DE CUIVRE CONTENANT DES MÉTAUX PRÉCIEUX

1108. Formule anglaise. — Le cuivre est payé comme il a été dit pour les minerais ordinaires. Tout l'argent est payé suivant le cours du *Standard* (ou *bar silver*).

Les frais de désargentation à déduire sont comptés comme suit :

Pour une teneur de cuivre comprise entre :

7 et 12 p. 100. Frais de désargentation, 3 ^s 6 par unité de cuivre.					
12 à 16	—	—	—	3 ^s	—
16 à 20	—	—	—	2 ^s 9	—
20 à 28	—	—	—	2 ^s 8	—
28 et au delà.	—	—	—	2 ^s 7	—

1109. Si les matières vendues contiennent de l'or, celui-ci est payé d'après l'échelle suivante.

Dixièmes d'onces d'or contenus dans 1,015 kilogr. de matière.

	VALEUR de l'once ⁴ d'or.
5 dixièmes	70 sh.
6 —	71
7 —	72
8 —	73
9 —	74
1 once.	75
5 onces et au delà.	76

⁴ L'once anglaise correspond à 28^g,35.

1110. Exemple de facture simulée (d'après M. LEVAT). — Il s'agit de 103,416 kilogrammes de minerai à 9,875 p. 100 de cuivre (essai de Cornouailles) correspondant à 11,07 (essai électrolytique).

Minerai	103,416 ^{kg}
4 p. 1.000, tombées de balance	403
Reste	103,313 ^{kg}
Humidité 0,04 p. 100	41
	103,272 ^{kg}
$\frac{103,272}{1066,8} = 96^t,8 \times 11^k,09$ (draftage)	4,073
A facturer, net.	102,199 ^{kg}

Cours du Best Selected £ 47/17.

Valeur de l'unité de cuivre, d'après le tableau A.	£ 0.7.8,5
A déduire pour teneur de 9,875 p. 100, tableau B.	0.1.2,7
Reste	£ 0.6.5,8
£ 0.6.5,8 × 9,875 =	768 ^d ,2
Moins 6 p. 100 pour ramener à la tonne anglaise	46
Moins 10 sh. pour teneur inférieure à 15 p. 100	120
Il reste	602 ^d ,2

ou £ 2,10. 2,2 valeur d'une tonne de 1.000 kilogrammes de minerai franco Swansea.

PRODUITS FINIS, PRODUITS INTERMÉDIAIRES ET SOUS-PRODUITS

Analyse du cuivre raffiné ou cuivre commercial.

1111. Avant-propos. — Le cuivre marchand que l'on trouve dans le commerce, sous forme de lingots, de tôles, de tubes, de tiges de tous profils, etc., contient généralement de 99,0 à 99,9 p. 100 de cuivre pur; le complément est formé par des matières étrangères dont les plus importantes sont :

Le plomb, le bismuth, l'antimoine, l'arsenic, l'étain, l'argent, l'or, le platine, le fer, le nickel, le cobalt, le zinc, le soufre, le sélénium, le tellure, le carbone, le phosphore et l'oxygène.

Nous examinerons ci-dessous les procédés que l'on peut employer pour le dosage isolé des principaux éléments.

Ensuite on relatara d'après FRESSENIUS, qui a fait de cette question une étude approfondie, le dosage de la plupart des éléments sur une même prise d'échantillon.

Enfin, nous reproduirons la note que M. HOLLARD¹ a consacrée à l'analyse du cuivre industriel par voie électrolytique.

1112. I. Dosage du cuivre. — Attaquer 5 grammes de métal, au moyen de 40 centimètres cubes d'acide azotique $D = 1,20$, dans le vase de Bohême qui servira à l'électrolyse. Quand la dissolution est terminée on étend à 70 ou 80 centimètres cubes, neutralise par l'ammoniaque et acidifie par l'acide azotique dont on ajoute un excès de 2 centimètres cubes.

On met les électrodes en place et on les relie à la source d'électricité en opérant comme il a été dit pour l'analyse des minerais.

On laisse passer le courant du soir au lendemain, et on s'assure alors que tout le cuivre est déposé. Laver l'électrode dans l'eau distillée, ensuite dans l'alcool; dessécher à 100° C et peser. L'augmentation de poids donne la quantité de cuivre contenu dans 5 grammes de métal.

Nota. — a. Le dépôt de cuivre devra être uni, adhérent et de couleur rose saumon. Des taches noires indiqueraient la présence du bismuth.

b. Sur l'électrode positive on observera la production d'un enduit brun ou noir suivant la proportion de plomb présente dans la liqueur.

1113. II. Dosage du plomb. — Dissoudre 10 grammes de copeaux de cuivre dans 60 centimètres cubes d'acide nitrique à 1,24; évaporer presque à siccité et reprendre par 10 centimètres cubes d'acide nitrique et la quantité d'eau convenable afin d'obtenir le volume de liquide voulu pour l'électrolyse. On monte l'appareil de telle façon que le cône serve d'électrode positive et on fait passer le courant durant toute une nuit. Le plomb se dépose entièrement sous forme d'enduit brun ou noir de PbO^2 . Le cône est enlevé sans interrompre le courant, il est lavé à l'eau, séché à l'étuve à 180° C., et pesé; l'augmentation de poids correspond au peroxyde de plomb : $PbO^2 \times 0,866 = Pb$.

1114. Nota. — Le cuivre s'est déposé sur le creuset servant d'électrode négative.

1115. Nota. — Pour effectuer ces essais électrolytiques sur de grandes quantités de matière et un volume de liqueur important (environ 150 à 200 centimètres cubes), on pourra adopter le dispositif décrit à propos des analyses par séries (cylindre et spirale de platine) voir § 4038.

1116. III. Dosage du bismuth. — On séparera le bismuth de la presque totalité des autres éléments métalliques par le procédé suivant

¹ *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 7 et 14 décembre 1896.

que nous empruntons à M. BERINGER. Dissoudre dix grammes de cuivre dans l'acide nitrique, neutraliser avec de la soude et ajouter 1 gramme ou 1^{sr},5 de bicarbonate de soude et faire bouillir pendant dix minutes. Le précipité formé contient la totalité du bismuth. Pour y doser ce métal, on dissoudra le précipité dans l'acide sulfurique dilué et chaud, puis on ajoutera de l'iodure de potassium et de l'acide sulfureux en excès. En présence du bismuth il se formera de l'iodure de bismuth qui colorera la dissolution en jaune brun et la teinte sera d'autant plus foncée que la teneur de bismuth sera plus forte.

On pourra évaluer, colorimétriquement, et par comparaison avec des teintes fournies avec des quantités connues de bismuth, la proportion de métal existant dans la liqueur d'essai¹.

1417. Nota. — a. L'addition de la solution d'acide sulfureux en même temps que l'iodure a pour objet de détruire l'iode qui est mis en liberté par la réaction de l'iodure sur le sulfate de cuivre.

1418. — b. Le plomb entraîné par le précipité de carbonate est séparé lors de la dissolution dans l'acide sulfurique.

1419. IV et V. Dosage de l'antimoine et de l'arsenic. — On met en solution nitrique de 1 à 10 grammes de métal, suivant la teneur présumée de Sb et As; on ajoute à la liqueur 1 centimètre cube de perchlorure de fer exempt d'arsenic (voir § 1631) et on sursature par un excès d'ammoniaque. L'oxyde de fer se précipite entraînant avec lui la totalité de l'antimoine et de l'arsenic.

Le précipité est recueilli sur un petit filtre, lavé quelque peu² et redissous dans l'acide chlorhydrique fort; la solution chlorhydrique est reçue dans un petit alambic, on y ajoute 5 centimètres cubes de solution de protochlorure de fer, 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort et on distille pour séparer l'arsenic qui est traité par l'iode suivant les indications déjà données.

Quant à l'antimoine, il reste dans le résidu. Ce dernier est dilué avec

¹ Exemples : d'après MM. BERINGER.

Opéré sur 10 grammes d'un échantillon de cuivre. Trouvé Bi = 0^{sr},0006 (soit 0,006 p. 100).

A la liqueur séparée par filtration du précipité de carbonate on a ajouté une nouvelle quantité de bicarbonate et on a recherché Bi; trouvé Bi = 0. — Deux essais effectués sur le nouveau filtrat ont donné :

a. Bismuth ajouté.	0,010,	Bismuth trouvé.	0,010
b. —	0,010,	—	0,009

² A titre d'essai qualitatif on pourrait dissoudre le précipité dans l'acide sulfurique étendu et faire tomber la liqueur dans un appareil de MARSH. La présence de l'antimoine ou de l'arsenic serait constatée par les moyens habituels.

de l'eau bouillante et dans la liqueur, maintenue à 70° C environ, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite tous les métaux des 5° et 6° groupes. On sépare ce précipité par filtration et on y dose l'antimoine par les procédés ordinaires, c'est-à-dire traitement par le sulfure de sodium, reprécipitation, oxydation du sulfure et pesée de Sb_2O_3 .

1120. Remarque. — A propos de l'analyse des cuivres bruts, qui contiennent le plus souvent des proportions très élevées d'arsenic, nous citerons, pour le dosage de cet élément, plusieurs autres méthodes qui sont applicables à l'analyse des cuivres marchands fortement arsenicaux (voir § 1167).

1121. VI. Dosage de l'étain. — Opérer sur 10 grammes de métal que l'on dissout dans l'acide nitrique; on évapore la solution à un petit volume, on ajoute 10 grammes d'azotate d'ammoniaque et on continue à chauffer pendant quelques instants de plus. L'acide stannique se sépare; on le recueille sur filtre, on lave, sèche, calcine et pèse.

1122. Nota. — Dans cette opération, l'antimoine est pesé avec l'étain. On pourra retrancher du poids total des oxydes celui qui correspond à l'antimoine trouvé suivant la méthode ci-dessus (IV et V, § 1119). Ou bien séparer directement l'antimoine, dans le mélange des oxydes, par le procédé de M. MENGIN (voir § 1252).

1123. VII. Dosage de l'argent. — Dissoudre 10 grammes de cuivre dans 35 centimètres cubes d'acide nitrique et 50 centimètres cubes d'eau, chasser les vapeurs nitreuses et diluer à 100 centimètres cubes environ. Ajouter alors 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à $\frac{1}{100}$, 3 à 4 grammes d'acétate de plomb en solution et quelques gouttes d'acide sulfurique, agiter et laisser déposer pendant vingt-quatre heures pour laisser au chlorure d'argent le temps de se rassembler; recueillir sur un petit filtre le chlorure d'argent et coupler avec 1 gramme de plomb.

1124. Exemple (d'après M. M. BERINGFR). — A 10 grammes d'un échantillon de cuivre ayant donné 0^{sr},0047 d'argent par la méthode ci-dessus, on a ajouté 0^{sr},024 d'argent fin. Trouvé 0^{sr},0282 au lieu de 0^{sr},0287.

1125. VIII. Dosage de l'or. — Dissoudre 10, 20 ou 50 grammes du métal à essayer dans 35, 70 ou 175 centimètres cubes d'acide nitrique additionné d'un égal volume d'eau; faire bouillir pour chasser les vapeurs nitreuses et étendre avec un volume double d'eau distillée. Laisser déposer. Recueillir le résidu sur un petit filtre, laver, sécher.

calciner, et coupeller les cendres avec 1 gramme de plomb. S'assurer que le bouton d'or ainsi obtenu ne contient pas d'argent provenant de ce que les réactifs employés renfermeraient un peu d'acide chlorhydrique.

1126. Exemple (d'après M. M. BERINGER). — En opérant comme il vient d'être dit sur 20 grammes d'un échantillon de cuivre auquel on a ajouté 0^{sr},018 d'or, on a trouvé un bouton d'or de 0^{sr},020.

1127. IX. Dosage du platine. — Si le cuivre essayé contient du platine, ce dernier métal se retrouvera avec l'or; il donnera au bouton d'or une apparence *crystalline*. Pour séparer le platine on fera plusieurs inquantations successives avec de l'argent fin jusqu'à ce que le poids de l'or obtenu soit invariable. On obtiendra le platine par différence.

1128. X, XI, XII et XIII. — Dosage du fer, du nickel, du cobalt et du zinc. — Opérer sur 10 grammes de métal que l'on met en solution nitrique et dont on sépare le cuivre par l'électrolyse.

La dissolution électrolysée est additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique et évaporée jusqu'à production de fumées blanches d'acide sulfurique. On étend avec de l'eau et on filtre pour séparer le sulfate de plomb qui s'est déposé. A la liqueur filtrée dont le volume sera d'environ 100 centimètres cubes on ajoute quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique. On porte à la température de 70° C et, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré afin de précipiter Sb, As, Bi, etc., à l'état de sulfures que l'on enlève par filtration.

Dans la liqueur claire portée à l'ébullition pour chasser H²S, on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique pour peroxyder le fer et ensuite un excès d'ammoniaque qui précipite le fer à l'état de peroxyde; on le recueille sur un filtre et on dose le *fer* par pesée de Fe²O³.

Quant à la liqueur filtrée ammoniacale, elle contient Ni + Co + Zn. Ces trois métaux sont séparés et dosés par les procédés ordinaires: on pourra, notamment, rendre la liqueur acétique et faire passer H²S, recueillir le mélange des trois sulfures que l'on dissoudra dans HCl fort; on ajoutera alors un excès de potasse pour séparer Ni + Co tandis que Zn passe dans la solution potassique, etc.

1129. XIV. Dosage du soufre. — *Principe.* — Oxyder le soufre pour le transformer en acide sulfurique qui est précipité au moyen du chlorure de baryum. Le sulfate de baryte obtenu fait connaître la teneur du soufre.

1130. Mode opératoire. — Traiter 10 grammes de métal par 35 centimètres cubes d'acide nitrique additionné de son volume d'eau ; quand la dissolution est complète, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique et on évapore de façon à chasser complètement l'acide nitrique et la majeure partie de l'acide chlorhydrique. On ajoute alors quelques centimètres cubes de solution de chlorure de baryum et on laisse déposer le sulfate de baryte qui est filtré, lavé, séché, calciné et pesé.

1130 bis. Nota. — Il est nécessaire d'éliminer l'acide nitrique avant d'ajouter le chlorure de baryum. Sans cela une grande partie de soufre pourrait échapper à la précipitation, ainsi que cela résulte des expériences, relatées dans le tableau suivant, effectuées par MM. BERINGER.

Opéré sur 10 grammes de cuivre auquel on a ajouté des poids divers de soufre sous forme de sulfate de cuivre.

SOUFRE AJOUTÉ	SOUFRE TROUVÉ par précipitation en liqueur chlorhydrique.	SOUFRE TROUVÉ par précipitation en liqueur nitrique.
Milligrammes.	Milligrammes.	Milligrammes.
5	8	0,03
10	11	0,03
15	17	12,00

1131. XV et XVI. Dosage du sélénium et du tellure (d'après M. CABELL WHITEHEAD¹). — Dissoudre 25 à 30 grammes de cuivre dans l'acide nitrique à 33°B. ($D = 1,28$) et chasser la majeure partie de l'acide en excès par évaporation. On ajoute alors une quantité de nitrate de fer (correspondant à 0^{gr},250 Fe) et on précipite à chaud par l'ammoniaque. On filtre et on lave le précipité qui est redissous et reprécipité pour éliminer le cuivre entraîné. Le précipité contient tout le sélénium et le tellure à l'état de sélénite et tellurite de fer ; on le dissout dans l'acide chlorhydrique et on ajoute un excès d'acide tartrique, puis de la potasse jusqu'à réaction fortement alcaline. On fait ensuite passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le sélénium et le tellure (avec l'antimoine et l'arsenic) restent en solution dans le sulfure alcalin. On filtre, s'il y a lieu, et on décompose le sulfure alcalin par l'acide chlorhydrique dilué ; laisser déposer à douce température jusqu'à expulsion de H²S, puis filtrer et dissoudre le sulfure dans l'eau régale. Évaporer à sec, reprendre par HCl et précipiter le sélénium et le tellure par un courant d'acide

¹ *Moniteur scientifique* du Dr Quesneville, août 1896.

sulfureux. Laisser déposer pendant douze heures et recevoir sur filtre taré : on a ainsi Se + Te.

On sépare le sélénium du tellure en faisant bouillir avec une solution concentrée de cyanure de potassium qui dissout le sélénium et une faible partie du tellure.

On filtre et on acidifie avec HCl. Il se dépose du sélénium rouge brique ; on le pèse comme ci-dessus.

Quant au tellure, on l'obtient par différence ou directement. Pour le doser directement, il faut reprendre la liqueur filtrée privée de sélénium et y faire passer un courant d'acide sulfureux qui sépare le tellure. On laisse déposer et on joint le précipité à celui qui a été laissé intact par le cyanure.

1132. XVII. Dosage du carbone. — En dissolvant 20 à 30 grammes de métal dans le chlorure double de cuivre et de potassium, ou mieux encore, dans le perchlorure de fer neutre, le carbone existant reste inattaqué. On le recueille sur un tampon d'amiante et on l'oxyde dans le ballon d'attaque de l'appareil de WILBORGH (voir § 1470) ou autrement, de manière à mesurer ou à peser l'acide carbonique produit.

1133. XVIII. Dosage du phosphore. — Les cuivres marchands ne contiennent généralement que très peu de phosphore. Ce métalloïde pourra être déterminé de la façon suivante :

Prendre 20 à 30 grammes de cuivre que l'on dissout dans l'acide nitrique. On évapore la majeure partie de l'acide en excès et on ajoute 1 centimètre cube de perchlorure de fer exempt de phosphore. On sursature ensuite par l'ammoniaque et on filtre le précipité d'oxyde de fer qui retient le phosphore en même temps que l'arsenic et l'antimoine. Ce précipité est lavé, puis dissous dans quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique dilué. La solution ferrique est ramenée au minimum par addition d'hyposulfite de soude, puis on continue exactement comme on le dit pour la séparation et le dosage du phosphore dans les produits sidérurgiques contenant de l'arsenic (voir § 1630).

1134. XIX. Dosage de l'oxygène. — Tous les cuivres marchands renferment de l'oxygène qui peut exister dans le métal sous forme d'oxyde cuivreux ou bien à l'état d'arsénite de cuivre ; car il paraît difficile d'admettre, ainsi que le fait observer M. BERINGER, que l'arséniure de cuivre et l'oxyde cuivreux puissent coexister dans le métal fondu, sans se combiner.

Il est certain que dans les cuivres à peu près exempts d'arsenic et

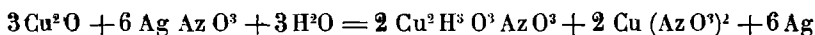
d'antimoine l'oxygène peut et doit se trouver dans le métal sous forme d'oxydure Cu^2O .

On peut déterminer de trois façons la quantité d'oxygène :

1135. 1° En fondant 5 ou 10 grammes de métal dans un creuset de charbon de cornue et comptant la perte comme provenant de l'oxygène. Méthode peu précise et rarement employée.

1136. 2° En chauffant avec toutes les précautions voulues¹ de 20 à 30 grammes de cuivre dans un courant d'hydrogène pur et sec. La vapeur d'eau, qui résulte de l'action de l'hydrogène sur l'oxygène, est retenue par la ponce sulfurique et pesée. Méthode délicate, peu employée.

1137. 3° En traitant le cuivre métallique par le nitrate d'argent (suivant les indications de HAMPE), le cuivre est transformé en nitrate soluble avec production d'argent métallique, tandis que le protoxyde de cuivre est changé en azotate basique insoluble, suivant la réaction ci-contre :



De telle sorte qu'il suffit de doser le cuivre resté insoluble dans le précipité d'argent pour déterminer la proportion d'oxydure et, par suite, celle de l'oxygène combiné au cuivre.

On opère de la façon suivante, d'après BALLING :

Prendre 10 grammes de cuivre en copeaux (parfaitement dégraissés et débarrassés au moyen de l'aimant, de la limaille de fer qu'ils pourraient contenir) et les faire tomber peu à peu dans un litre d'eau distillée tenant en dissolution 60 grammes d'azotate d'argent. Il faut opérer à froid et doucement de façon à éviter toute élévation de température. On laisse en contact pendant vingt-quatre heures en agitant fréquemment. Lorsque tout le cuivre métallique paraît dissous, on filtre l'argent qui s'est déposé, suivant la réaction exprimée ci-dessus, et qui retient l'azotate basique de cuivre insoluble; on lave bien, puis le résidu est dissous dans l'acide nitrique et on dose le cuivre dans la solution dont on sépare préalablement l'argent par l'acide chlorhydrique.

On détermine le cuivre par l'électrolyse ou de toute autre façon.

1138. *Données théoriques.*

$\text{Cu} \times 1,69 = \text{Cu}^2\text{O}$ existant dans l'échantillon de cuivre.

$\text{Cu} \times 0,49 = \text{Oxygène}$.

¹ Voir FRESSENIUS. *Traité d'analyse chimique quantitative*, 6^e édition française, p. 1018-1029.

1139. Remarque. — *Etat de combinaison des divers éléments.* — Après avoir dosé les divers éléments, on pourra se poser le problème suivant : Comment ces divers éléments sont-ils combinés entre eux ? FRESSENIUS, dans l'excellent ouvrage que nous avons cité déjà bien des fois, indique, d'après HAMPE, la marche à suivre pour répondre à cette question. Nous renvoyons le lecteur au travail du savant professeur¹.

**Analyse complète du cuivre en dosant la plupart des éléments
dans la même prise d'échantillon (d'après FRESSENIUS).**

1140. 1° Dissoudre 100 grammes de métal dans l'acide nitrique bien pur, de densité 1,20, en quantité suffisante pour en assurer la dissolution. Recueillir le résidu sur un filtre et recevoir la dissolution dans un ballon jaugé de 2 litres, préalablement taré, et parfaire le volume.

1141. 2° Le résidu et les cendres du filtre qui le contenait sont fondus dans un creuset de porcelaine avec un mélange de carbonate de soude et de soufre. On reprend par l'eau et on obtient une liqueur jaune et un résidu noir.

1142. 3° Le résidu noir (obtenu en 2°) est traité à chaud par l'acide nitrique assez étendu et on filtre; le résidu ainsi obtenu est traité de nouveau par l'acide, on filtre et lave en joignant les liqueurs à la première (de 3°) et on incinère le filtre dont on conserve les cendres qui peuvent contenir une partie de l'or.

Les deux petites solutions sont additionnées d'acide chlorhydrique de façon à précipiter *AgCl*.

A la liqueur séparée de *AgCl* par filtration ou restée claire on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique et on évapore pour déterminer la séparation du *sulfate de plomb* que l'on filtre. Dans la liqueur filtrée on précipite le *bismuth* et le *cuivre* par H^2S : on les recueille sur filtre et dans la liqueur passée on ajoute de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque pour précipiter les métaux du 4° groupe.

1143. 4° La liqueur jaune provenant de la fusion du résidu (2°) est acidifiée par HCl . Le précipité mélangé de beaucoup de soufre est traité par l'acide chlorhydrique bromé pour enlever tout ce qui peut se dissoudre ainsi. On filtre, on lave et la solution est traitée par l'ammoniaque afin d'enlever le brome. On acidifie par HCl et on fait passer H^2S qui précipite les métaux du 6° groupe présents dans la liqueur. Les sul-

¹ Voir : 1° FRESSENIUS. *Traité d'analyse chimique quantitative*, 6^e édition française, p. 1022 à 10126.

2° Pour le travail original de M. HAMPE, *Zeitschrift f. analyt. Chem.*, XIII, p. 138.

fures obtenus sont dissous dans un peu de sulfure d'ammonium; on évapore à sec avec de l'acide nitrique et on sépare *As*, *Sb* et *Sn* par le procédé de Rose (fusion des oxydes avec la soude au creuset d'argent). Les cendres des divers filtres, sur lesquels on a fait passer la solution de sulfures alcalins et l'antimoniate de soude, sont réunies à celles que l'on a mises de côté (3°); on les traite par l'eau régale et on y recherche et dose l'or par le protochlorure de fer en liqueur suffisamment concentrée.

1144. 5° Dans 20 grammes environ de la liqueur on dose le *cuivre* (par pesée sous forme de sulfure cuivreux) après avoir séparé tous les métaux qui l'accompagnent.

1145. 6° Dans un litre de liqueur (soit environ 50 grammes) on ajoute 4 gouttes d'acide chlorhydrique. S'il se forme un précipité de chlorure d'argent on le laisse se déposer, puis on le filtre et on le joint à celui qui a été obtenu (3°).

1146. 7° Après séparation de *AgCl* la liqueur est versée dans une capsule et on y ajoute 85 grammes d'acide sulfurique fort, préalablement étendu d'eau. On évapore pour chasser AzO^3H ; on reprend par l'eau et on sépare le sulfate de plomb qui est caractérisé avec l'acétate d'ammoniaque.

1147. 8° La solution séparée du sulfate de plomb est amenée au volume de 2 litres; on en forme 4 portions de 500 centimètres cubes. Chacune de ces portions est étendue dans des ballons, on y fait passer H^2S et on verse le contenu des 4 ballons dans un grand flacon bouché à l'émeri de 5 à 6 litres de capacité.

La plus grande partie de la liqueur claire est décantée et pesée; puis on évapore et on peroxyde le *fer* que l'on précipite au moyen de l'ammoniaque. On recueille Fe^2O^3 sur un filtre et dans le filtrat restent le *nickel*, le *cobalt* et le *zinc* qui sont séparés et dosés par les procédés ordinaires.

1148. 9° Le précipité de sulfures resté dans le grand flacon est additionné de lessive de soude, puis on y ajoute du sulfure de sodium pour dissoudre *Sb* et *As*. Cette solution séparée par décantation est acidifiée avec HCl et on traite le précipité formé par l'acide chlorhydrique bromé; dans la solution claire, on sépare et on dose les métaux du 6° groupe comme on l'a déjà vu (4°).

1149. 10° Le précipité de sulfures, que l'on a traité par le sulfure de sodium, est recueilli sur un filtre et lavé, puis dissous dans l'acide chlorhydrique additionné d'acide nitrique. On évapore à sec, on reprend

par l'acide chlorhydrique et on étend d'eau. Le bismuth se sépare sous forme d'oxychlorure qui est reçu sur un filtre, lavé et redissous dans l'acide chlorhydrique. La solution est rendue alcaline au moyen de la potasse, puis on ajoute un excès de cyanure de potassium et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le bismuth sous forme de sulfure, tandis que le cuivre reste en solution à l'état de cyanure double. Le sulfure de *bismuth* est pesé tel ou transformé en oxyde.

1150. 11° A 400 centimètres cubes de la solution nitrique primitive (contenant environ 20 grammes de cuivre) on ajoute AzH^3O pour neutraliser la majeure partie de l'acide, puis quelques gouttes d'azotate de baryte et on laisse déposer dans un lieu chaud. On recueille le sulfate de baryte dont le poids permet de déterminer la teneur du *soufre*.

1151. 12° On prend 400 centimètres cubes de la solution nitrique primitive (contenant 20 grammes de cuivre), on y ajoute un excès d'acide chlorhydrique et on fait chauffer pour chasser l'acide nitrique, puis on y fait passer H^2S et on cherche le *phosphore* dans la liqueur filtrée.

1152. 13° Le dosage de l'*oxygène* est effectué comme nous l'avons dit (voir 1134).

1153. *Exemples d'analyses de cuivres marchands.*

	I (HAMPE) Cuivre raffiné d'Oker.	II (PHILLIPS) Cuivre de fabrication ancienne.	III (PHILLIPS) Cuivre de fabrication récente.
Ag	0,072	0,010	0,014
Au	0,0001	»	»
As	0,430	1,010	0,020
Sb	0,095	0,020	0,002
Bi	0,052	0,045	0,021
Pb	0,061	0,085	0,023
Fe	0,063	0,020	0,005
Co	0,012	»	»
Ni	0,064	0,083	0,069
S	0,001	Trace.	0
O	0,1166	0,055	0,023
Sn	»	Trace.	0,018
Zn	»	Trace.	0
Cu	99,325 *	98,672 *	99,805
TOTAL	99,9917	100,000	100,000

* Par différence.

1154. *Exemples d'analyses de cuivres bruts*¹.

	I Chili, en barres.	II Espagnol.	III Buenos-Ayres.
Fe	0,62	Traces.	Traces.
Sb	Traces.	0,70	0,17
As	Traces.	3,31	0,31
Bi	»	»	0,10
Cu (par différence). . .	99,38	95,99	99,42
TOTAL.	100,00	100,00	100,00

ANNEXE

Analyse du cuivre industriel par voie électrolytique.par M. A. HOLLARD¹.

1155. Avant-propos. — En raison du grand nombre d'analyses qu'il a faites, comme chef du Laboratoire central de la Compagnie française des Métaux sur des cuivres industriels de toute provenance, M. A. HOLLARD est arrivé à établir une méthode d'analyse qui permet de doser avec exactitude le cuivre et la plupart des impuretés qui l'accompagnent. Savoir : AS, Sb, Ni, Co, Fe, Ag, Pb et soufre.

Nous reproduisons ci-dessous la note de M. HOLLARD; elle renferme toutes les indications pratiques pour la mise en œuvre de la méthode qui demande beaucoup de temps. Il faut compter, en effet, cinq ou six jours pour l'analyse complète d'un échantillon.

1156. Appareil d'électrolyse. — Nos électrodes se composent d'un tronc de cône en platine et d'une spirale du même métal fixée sur un pied (Lukow); elles pèsent chacune 20 grammes environ. Le tronc de cône est formé d'une feuille de platine pur, à bords réunis par une soudure autogène (diamètre supérieur 28 millimètres, diamètre inférieur 45 millimètres, génératrice, 63 millimètres). Une tige en platine dur est soudée à l'or sur le tronc de cône. Les vases contenant les électrolytes

¹ D'après M. KNAB.² *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 7 et 14 décembre 1896.

sont des verres de Bohême cylindriques ordinaires de 6^{cm},5 de diamètre intérieur.

1157. Pratique de l'analyse. — Dosage du cuivre (électrolyse en solution acide). On pèse 10 grammes de cuivre en copeaux brillants, débarrassés par l'aimant des parcelles de fer provenant de l'outil. Ces copeaux sont introduits dans un verre de Bohême de 350 centimètres cubes à 400 centimètres cubes. On verse ensuite dans celui-ci 13 centimètres cubes d'acide sulfurique, puis 40 centimètres cubes d'acide nitrique à 38°B : D = 1,36, après avoir tout d'abord immergé les morceaux de cuivre dans une quantité d'eau suffisante pour que l'attaque soit très modérée.

Si l'on désire peser, au début de l'analyse, des quantités de cuivre différentes de 10 grammes, on se basera sur le tableau suivant :

				ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ	ACIDE NITRIQUE à 36°B
Pour	1	gramme	de cuivre.	1 cc.	30 cc.
—	3	—	—	6 —	33 —
—	5	—	—	10 —	35 —
—	20	—	—	20 —	60 —

Le vase est alors recouvert d'un entonnoir dont les bords reposent à l'intérieur de ceux du verre et forment ainsi une petite gouttière dans laquelle quelques gouttes d'eau font joint hydraulique parfait. On ne chauffe que très doucement et vers la fin de l'attaque seulement. La dissolution est complète pour un cuivre affiné; les cuivres non affinés laissent du soufre.

Quelques cuivres bruts, riches en antimoine, peuvent laisser un résidu formé de composés oxygénés d'antimoine. S'il est peu considérable, il ne nuit pas au dépôt électrolytique du cuivre et on le laisse dans la liqueur; s'il est abondant, on le sépare par le filtre, on le dissout dans l'eau régale, riche en acide nitrique; la solution est évaporée à sec; le produit qui reste est repris par de l'acide chlorhydrique additionné d'acide tartrique et d'eau, et cette nouvelle solution est ajoutée à la liqueur obtenue ultérieurement et de laquelle on précipitera l'antimoine par l'hydrogène sulfuré. Quant à la dissolution du cuivre elle est étendue à 300 centimètres cubes environ. On y plonge les électrodes de platine communiquant : la spirale avec le pôle + et le cône avec le pôle — d'une batterie. La distance qui sépare le bord inférieur du cône du pied de la spirale doit être de 6 millimètres environ. Si la quantité de cuivre pesée au début est inférieure à 10 grammes, cette distance est légèr-

ment diminuée. On l'augmente, au contraire, si la quantité de cuivre est supérieure à 10 grammes sans dépasser toutefois 10 millimètres.

Le cône doit plonger complètement dans la dissolution et son sommet se trouver à 1 centimètre ou 2 centimètres au-dessous du niveau du liquide. Le vase doit être couvert.

On soumet la dissolution à l'action d'un courant d'une intensité de 0^{amp},30. Lorsque la solution est décolorée, on s'assure qu'elle ne contient plus de cuivre en prélevant avec une pipette quelques centimètres cubes, les introduisant dans un petit tube à essai et les saturant d'ammoniaque. Si le tube ne présente pas la moindre coloration bleue, l'électrolyse du cuivre est terminée ou près de l'être; on laisse passer le courant encore quelques heures.

Cette réaction n'est pas aussi sensible qu'on pourrait le croire. Ainsi avec une solution soumise à l'électrolyse, occupant un volume de 350 centimètres cubes et contenant une quantité de cuivre inférieure à 0^{gr},017, on ne perçoit plus aucune coloration en prélevant avec une pipette 3^{cc},5 du liquide et en le saturant d'ammoniaque. 0^{gr},017 de cuivre, restant dans l'électrolyse, constituent la quantité minima que l'on puisse révéler par l'essai à l'ammoniaque. L'électrolyse complète du cuivre, dans les conditions que nous venons d'indiquer, demande deux à trois jours; elle fournit un dépôt très adhérent, à surface lisse, d'une belle couleur rosée. Sans interrompre le courant, on retire rapidement le cône et la spirale du liquide; on les plonge successivement dans deux vases d'eau distillée; on détache le cône et la spirale de leur support; on retire le cône de l'eau distillée pour le plonger dans de l'alcool concentré et on le porte mouillé d'alcool dans une étuve où il est chauffé à 90° pendant dix minutes environ; enfin on le pèse.

Le poids trouvé, diminué de celui du cône, représente le poids du cuivre, plus celui de l'argent. L'argent se dépose en effet intégralement avec le cuivre, en solution nitro-sulfurique. On déduira donc du poids du cuivre le poids de l'argent déterminé ultérieurement.

Si le cuivre à analyser contient du plomb, une partie seulement de celui-ci s'est déposé sur la spirale à l'état de bioxyde, le reste du plomb est resté dans la liqueur.

1158. Dosage de l'arsenic et de l'antimoine. — La liqueur de laquelle on a précipité le cuivre par électrolyse¹ est évaporée au bain de sable

¹ Pour le dosage des impuretés du cuivre, il faut agir sur 10 grammes au moins de métal. Après qu'on a séparé le cuivre par électrolyse, toutes les impuretés restent dans le liquide.

jusqu'à ce qu'il ne reste plus que quelques gouttes d'acide sulfurique. Après refroidissement, on reprend par 1 centimètre cube ou 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique additionné d'eau, et l'on chauffe un peu afin de tout dissoudre. La dissolution, occupant un volume de 200 centimètres cubes environ et portée à 70°-75°, est soumise à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré. On fait passer ce gaz jusqu'à complet refroidissement. On laisse reposer vingt-quatre heures.

L'arsenic et l'antimoine se trouvent en totalité dans le précipité des sulfures. Il contient, en outre, le plomb qui ne s'est pas déposé sur la spirale pendant l'électrolyse du cuivre, et du cuivre, si cette électrolyse n'avait pas été poussée assez loin. Ce précipité est séparé par filtration de la liqueur où restent le fer, le nickel, le cobalt et le zinc.

On lave les sulfures insolubles avec une solution d'acide sulfhydrique, puis on traite à chaud par du sulfure d'ammonium fraîchement préparé. On filtre et la solution filtrée contenant la totalité de l'arsenic et de l'antimoine est évaporée à sec, au bain-marie. Le résidu est chauffé doucement avec de l'acide chlorhydrique étendu et du chlorate de potasse.

Lorsque l'odeur des composés chlorés a disparu à peu près, on ajoute au liquide de l'acide tartrique et de l'ammoniaque, on filtre et l'on précipite l'arsenic par la mixture magnésienne.

Le précipité d'arséniate ammoniaco-magnésien est redissous dans l'acide chlorhydrique, reprécipité par l'ammoniaque, avec addition de quelques gouttes du réactif magnésien, et enfin pesé.

Le liquide ammoniacal, débarrassé d'arsenic et contenant tout l'antimoine, est additionné d'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide, puis traité par un courant d'hydrogène sulfuré, filtré et lavé comme il a été dit plus haut. Le précipité de sulfure d'antimoine est dissous dans une solution concentrée de sulfure de sodium, de densité 1,2 préparée d'après les indications de GLASSEN¹. Cette solution, introduite dans un verre de Bohême, est additionnée de 5 centimètres cubes d'une solution de soude à 12,5 p. 100 pour un volume de 70 à 80 centimètres cubes et soumise à l'action d'un courant de 0^{amp},18. On fera bien de ne pas dépasser ce volume afin d'avoir un dépôt électrolytique sur une petite surface de la cathode, en raison des faibles proportions d'antimoine à déposer.

Au bout de douze heures, le dépôt d'antimoine est complet; on le

¹ *Analyse électrolytique quantitative.*

lave à l'eau et à l'alcool, et on le sèche comme il a été dit à propos de l'électrolyse du cuivre.

Si l'électrolyse du cuivre n'avait pas été poussée assez loin, les petites quantités de ce métal restées dans la liqueur se retrouveraient, au moins en partie, dans le sulfure de sodium, dans lequel le sulfure de cuivre n'est pas complètement insoluble. Cette solubilité, moins marquée que celle du sulfure de cuivre dans le sulfure d'ammonium, est cependant très appréciable et peut fausser les résultats d'un dosage électrolytique d'antimoine comme l'ont prouvé nos essais : de petites quantités de sulfure de cuivre ont été traitées par du sulfure de sodium de densité 1,2; après filtration, la liqueur a été soumise à l'électrolyse dans les mêmes conditions que l'antimoine et a donné, sur le cône, un dépôt de cuivre métallique.

1159. Dosage du nickel et du cobalt (par électrolyse en solution de sulfate double ammoniacal et dosage du fer par le permanganate). — Le liquide débarrassé du cuivre par électrolyse, de l'arsenic et de l'antimoine par l'hydrogène sulfuré, est chauffé jusqu'à élimination du gaz sulfhydrique. On peroxyde ensuite le fer par addition d'acide nitrique et ébullition de la liqueur.

Celle-ci est évaporée à sec au bain de sable jusqu'à apparition de fumées blanches d'acide sulfurique. Après refroidissement, on dissout le résidu dans l'eau; on obtient ainsi une solution de sulfate de nickel, de cobalt et de fer, contenant un petit excès d'acide sulfurique.

Cette solution est additionnée de petites quantités d'ammoniaque et de sulfate d'ammoniaque nécessaires pour l'obtention du dépôt électrolytique. A cet effet on verse une quantité mesurée d'ammoniaque pure ordinaire jusqu'à neutralité de la liqueur; on ajoute encore un petit excès de ce réactif pour précipiter le fer; on fait bouillir, on filtre le peroxyde de fer et, pour le débarrasser des oxydes de nickel et de cobalt entraînés, on le redissout dans le moins possible d'acide sulfurique, et sa solution est reprécipitée par une nouvelle quantité d'ammoniaque mesurée; on filtre. Le fer sera dosé volumétriquement par le permanganate de potasse.

Toutes les eaux contenant le nickel et le cobalt sont réunies. Elles sont additionnées d'ammoniaque et d'acide sulfurique, s'il y a lieu, de façon à contenir, pour 100 centimètres cubes de liquide, 8 à 11 centimètres cubes d'ammoniaque combiné à l'acide sulfurique et 12 à 20 centimètres cubes d'ammoniaque libre. On soumet alors à l'électrolyse la solution ainsi préparée avec un courant de 0^{amp},48. Au bout de

douze heures, le nickel et le cobalt se sont entièrement déposés sur le cône. On lave et on sèche celui-ci comme il a été dit précédemment. Si l'on désire avoir isolément les teneurs en nickel et en cobalt, on les sépare et dose par les méthodes connues.

1160. Dosage de l'argent (par électrolyse). — Si le cuivre primitif était riche en argent, on dissout le cuivre déposé électrolytiquement sur le cône, nous savons qu'il contient la totalité de l'argent. Dans le cas contraire, on dissout une nouvelle prise de 10 à 50 grammes de cuivre suivant sa teneur présumée en argent, dans de l'acide nitrique. La solution nitrique, filtrée s'il y a lieu, et contenant l'argent, est précipitée à l'état de chlorure; le précipité filtré, lavé, est redissous dans de l'ammoniaque, puis reprécipité par l'acide nitrique, refiltré et relavé. Enfin le chlorure d'argent est dissous dans du cyanure de potassium à 2 p. 100 et cette solution soumise à un courant de 0^{amp},025 à 0^{amp},035. Au bout de douze heures, la précipitation est complète. Les lavages, séchage et pesée se font comme pour le cuivre.

1161. Dosage du plomb (par électrolyse). — Une nouvelle prise de 10 grammes de cuivre est attaquée par l'acide nitrique étendu contenant 50 centimètres cubes d'acide nitrique à 36° B. Le liquide, filtré s'il y a lieu, et étendu à 350 centimètres cubes, est soumis à l'électrolyse, le cône de platine étant relié au pôle + et la spirale au pôle. — L'intensité du courant doit être de 0^{amp},3. Au bout de douze heures, le plomb s'est intégralement précipité sur le cône à l'état de PbO² hydraté en un dépôt très adhérent brun ou noir suivant l'épaisseur, tandis que le cuivre s'est déposé en partie sur la spirale. Le cône est alors plongé successivement dans deux vases remplis d'eau distillée, puis introduit dans une étuve que l'on chauffe à 120°, point qu'on maintient durant une demi-heure. Dans ces conditions le bioxyde de plomb est complètement déshydraté; il suffit de multiplier son poids par le facteur 0,866 pour avoir le poids correspondant au plomb métallique. Les dosages sont tout à fait exacts.

1162. Dosage du soufre (à l'état de sulfate de baryum). — On attaque de 5 grammes à 20 grammes de cuivre, suivant sa richesse en soufre, par de l'eau régale chargée d'acide nitrique, et l'on dose le soufre dans la liqueur par les méthodes connues.

¹ D'après FRESSENIUS.

Produits intermédiaires.

Cuivre de cémentation.

1163. On appelle ainsi le cuivre pulvérulent, plus ou moins pur, qui provient de la précipitation par le fer ou la fonte des eaux cuivreuses provenant du lessivage des pyrites grillées. Ce produit est souvent humide. Il ne faut donc pas manquer d'y déterminer exactement la proportion d'eau hygroscopique.

Le cuivre de cémentation peut contenir avec les métaux des 5^e et 6^e groupes, précipités par le fer et la fonte, diverses impuretés apportées par les précipitants; c'est ce qui motive l'emploi de la méthode suivante pour la détermination du cuivre.

1164. Dosage du cuivre. — Principe. — Séparer successivement les diverses matières qui accompagnent le cuivre et, finalement, précipiter ce dernier sous forme de sulfure de cuivre que l'on pèse, après calcination avec un excès de soufre dans un courant d'hydrogène.

1165. Mode opératoire. — Prendre 60 grammes de matière que l'on traite par l'acide chlorhydrique auquel on ajoute peu à peu de l'acide nitrique. Étendre et filtrer le résidu charbonneux, en recevant la liqueur dans un ballon jaugé et taré de 2 litres. Le résidu est calciné, attaqué de nouveau par l'eau régale; on reprend avec de l'eau et on filtre en joignant cette liqueur à la première dans le ballon de 2 litres. On parfait le volume, on mélange bien et on pèse. On connaît ainsi le poids total de la dissolution.

α. Avec une pipette on prend 30 centimètres cubes de la liqueur (correspondant à environ 1 gramme de matière), que l'on introduit dans un tube léger et on pèse exactement¹.

β. Verser le liquide dans un ballon de 400 à 500 centimètres cubes, laver le tube, joindre les eaux de lavage et la liqueur riche, ajouter 20^{cc} HCl, $D = 1,12$ et précipiter, à chaud, par un courant d'hydrogène sulfuré. Filtrer les sulfures qui sont lavés avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré et d'un peu d'acide acétique.

γ. Le précipité de sulfure est mis avec son filtre dans un vase de Bohême et traité par 10 à 20 centimètres cubes de solution de sulfure et 50 cen-

¹ Cette méthode par pesée d'une partie de la liqueur est très précise.

timètres cubes d'eau. On chauffe pendant cinq minutes, on étend à 100 centimètres cubes, on filtre et on lave.

δ. On remet le précipité de sulfure de cuivre dans le vase où l'on a fait la précipitation, puis on l'y traite par l'acide nitrique. Filtrer le résidu s'il s'en produit un, et conserver la liqueur (l), incinérer le filtre dont les cendres sont traitées par quelques gouttes d'eau régale et on réunit cette seconde liqueur à la liqueur (l). S'il se produit un précipité de AgCl, on le sépare.

Les liqueurs réunies sont rendues ammoniacales, puis on y ajoute du carbonate d'ammoniaque et on laisse déposer pendant douze heures à une douce chaleur. On filtre. Le filtrat est acidifié avec de l'acide acétique et on précipite le cuivre, à chaud, par un courant de H²S.

Le sulfure de cuivre recueilli sur filtre est lavé et traité comme on l'a déjà vu (§ 1025).

1165 bis. Ce procédé est bien compliqué; dans la pratique, on pourra, le plus souvent, opérer par électrolyse directe. A cet effet on dissoudra 10 grammes de ciment dans un ballon de 500 centimètres cubes au moyen de 100 centimètres cubes AzO³H fort. Chauffer, parfaire le volume et prendre 50 centimètres cubes correspondant à 1 gramme que l'on électrolyse en ajoutant au préalable 1 à 2 centimètres cubes d'acide sulfurique pour faciliter le dépôt.

2° Cuivre brut.

1166. Le cuivre brut contient de 95 à 98 p. 100 de cuivre ; le complément est fourni par des matières étrangères apportées par les minerais ou les combustibles et dont les principales sont : le *fer*, le *soufre*, l'*arsenic*, l'*antimoine*, etc. On y trouve aussi, naturellement, toutes les impuretés qui ont été signalées dans le cuivre raffiné.

L'analyse du cuivre brut pourra être faite de la même façon que celle du cuivre raffiné ou cuivre marchand. Seulement comme la proportion des matières étrangères est plus forte, on prendra pour les divers essais des quantités moindres de matière. Nous citerons seulement quelques particularités relatives au dosage de l'arsenic, dans les cuivres bruts très riches en arsenic.

1166 bis. *Dosage de l'arsenic par distillation directe.* — En principe, si l'on traite un cuivre arsenical par une solution de perchlorure de fer et un excès d'acide chlorhydrique, le cuivre se dissout et, si l'on

chauffe la dissolution, l'arsenic distille à l'état de chlorure et on peut le doser comme nous l'avons déjà dit plusieurs fois (voir notamment § 1630 et suivants) par titrage avec l'iode.

Pour les cuivres contenant plus de 0^{gr},100 d'arsenic, on pourra opérer sur 1 gramme de métal que l'on traite par 25 centimètres cubes de solution de perchlorure de fer à 600 grammes par litre et 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. On distille la presque totalité du liquide, puis on rajoute de l'acide chlorhydrique (20 centimètres cubes) et on distille de nouveau. De cette façon tout l'arsenic présent passe dans le distillat où il est titré

1167. Exemple (d'après MM. BERINGER). — Un échantillon de cuivre brut contenant 0,38 p. 100 d'arsenic et 0,800 p. 100 d'antimoine a été analysé par la méthode ci-dessus : Arsenic = 0,38 p. 100.

1168. Nota. — Il ne faut pas négliger de faire un essai à blanc avec les quantités requises de réactifs pour déterminer la proportion d'arsenic qu'ils peuvent renfermer et en tenir compte, s'il y a lieu.

1169. Remarque. — Bien que cette méthode paraisse simple et rapide, nous lui préférons celle qui lui a été décrite (§ 1119) et suivant laquelle on sépare au préalable l'arsenic et l'antimoine par addition d'une petite quantité de chlorure ferrique et d'un excès d'ammoniaque. D'autant plus que si la teneur d'arsenic est très élevée (1 p. 100 et au delà, par exemple), on peut dissoudre le précipité d'arséniate ferrique dans l'acide chlorhydrique, ajouter quelques cristaux d'acide tartrique, rendre ammoniacal et précipiter l'arsenic sous forme d'arséniate ammoniac-magnésien.

ALLIAGES

Analyse des bronzes et des laitons.

1170. Avant-propos. — *Bronzes.* — D'une façon générale, les bronzes sont des alliages composés de 9/10 environ de cuivre pour 1/10 d'étain. Cependant on a apporté, aux proportions relatives des éléments constituants, des modifications considérables. En outre, on a introduit, dans l'alliage, des éléments étrangers, notamment du zinc et du phosphore en vue de lui donner des propriétés spéciales.

De plus, les métaux constituants qui rentrent dans la composition des alliages sont rarement purs; ils apportent avec eux des métaux étrangers tels que le plomb, le fer, etc.

1171. Laitons. — Ce sont des alliages de cuivre et de zinc contenant de 20 à 40 p. 100 de zinc et de 80 à 60 p. 100 de cuivre.

Fréquemment, les laitons renferment aussi d'autres éléments ajoutés intentionnellement ou apportés comme impuretés par les métaux constituants.

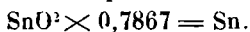
Nous décrirons ci-dessous, d'après H. J. PHILLIPPS, une méthode générale pour l'analyse des bronzes et des laitons.

1172. Nota. — Au chapitre xx (alliages) on trouvera la nomenclature et la composition des principaux alliages dans lesquels rentre le cuivre.

Marche de l'analyse, quand on n'a pas d'installation électrolytique.

1173. Opérer sur 1 gramme de l'échantillon que l'on attaque par 15 centimètres cubes d'acide nitrique au demi et on chauffe, dans une capsule couverte ou dans un vase cylindrique de Bohême, jusqu'à décomposition complète de l'alliage. En présence de l'étain, il se produit un dépôt blanchâtre d'acide métastannique¹. Evaporer au bain-marie presque jusqu'à siccité, étendre avec de l'eau distillée jusqu'à 100 centimètres cubes, faire bouillir, filtrer et laver le précipité avec de l'eau chargée d'acide nitrique (1 p. 100) jusqu'à ce que les eaux de lavage ne présentent plus la réaction du cuivre avec le ferrocyanure ; faire passer alors sur le filtre un peu d'eau distillée exempte d'acide.

Le filtre et son contenu sont mis à sécher à l'étuve, on brûle le papier à l'entrée du moufle, calcine en présence d'un excès d'air, afin d'éviter la réduction de l'oxyde d'étain et pèse.



Nota. — Si l'on apercevait quelques points noirs dans la masse calcinée, il faudrait y ajouter 2 ou 3 gouttes d'acide nitrique, calciner de nouveau et peser.

1174. Le filtrat séparé de l'oxyde d'étain, et qui contient le plomb, le cuivre, le fer et le zinc sous forme de nitrates est additionné de 2 centimètres cubes d'acide sulfurique fort, puis on évapore au bain-marie et ensuite au bain de sable jusqu'à ce que la majeure partie de l'acide sulfurique ait été chassée. On reprend avec 50 centimètres cubes d'eau distillée contenant environ 1 centimètre cube d'acide sulfurique et on filtre pour séparer le sulfate de plomb qui est lavé avec l'eau acidulée et finalement avec un peu d'eau pure. On dessèche le filtre et son contenu, on détache

¹ Lorsque l'alliage est en copeaux assez gros, l'attaque est difficile. On se trouvera bien, dans ce cas, d'opérer la dissolution dans une capsule de porcelaine à fond rond en remplaçant l'agitateur ordinaire par un pilon de verre avec lequel on écrasera les copeaux à mesure qu'ils se transforment en acide métastannique.

aussi bien que possible le sulfate de plomb, que l'on introduit dans un creuset de porcelaine taré ; on y joint les cendres du filtre incinéré séparément et on chauffe au rouge franc pendant dix minutes, puis on pèse.

Plomb. — $\text{PbSO}_4 \times 0,6832 = \text{Pb}$.

Nota. — Si le sulfate de plomb ne paraissait pas bien blanc, on l'humecterait avec 1 goutte d'acide nitrique et une goutte d'acide sulfurique, puis on chaufferait, calcinerait et pèserait de nouveau.

1175. Le filtrat est additionné de 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort et dilué à 350 centimètres cubes avec de l'eau ; puis on chauffe à 70°C. et on fait passer un fort courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que le sulfure de cuivre soit bien rassemblé et déposé, on filtre alors et on lave rapidement avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré.

Afin d'assurer la séparation complète du zinc, le précipité de sulfure de cuivre est desséché, grillé soigneusement dans une capsule de porcelaine et redissous dans 10 centimètres cubes d'eau régale. On évapore à sec, on reprend par 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique au demi, on dilue à 350 centimètres cubes et on précipite de nouveau le cuivre comme ci-dessus. Les deux liqueurs filtrées sont réunies et conservées pour le dosage du fer et du zinc.

Quant au sulfure de cuivre, il est dissous sur le filtre dans le moins possible d'acide nitrique chaud ; le filtre est lavé, incinéré et traité par quelques gouttes d'acide nitrique ; on réunit cette petite solution à la première et on évapore presque à sec dans une capsule de porcelaine. On reprend avec 200 centimètres cubes d'eau bouillante et on ajoute peu à peu une solution de soude caustique jusqu'à ce qu'il se forme un précipité d'oxyde de cuivre hydraté et que la solution soit légèrement alcaline. On fait bouillir, on laisse rassembler le précipité qui est lavé par décantation avec de l'eau bouillante, puis jeté sur filtre où il est lavé de nouveau jusqu'à ce que les eaux de lavage soient exemptes d'alcali. Le filtre et son contenu sont desséchés sur un verre de montre. On détache l'oxyde qui est placé dans un creuset taré, puis on incinère le filtre à part et on joint les cendres à la portion principale : on chauffe au rouge pendant dix minutes et on pèse.

Cuivre. — $\text{CuO} \times 0,7985 = \text{Cu}$.

1176. Les liqueurs filtrées réunies, contenant le fer et le zinc, sont évaporées à 200 centimètres cubes, en ajoutant quelques gouttes d'acide nitrique pour oxyder le fer. On porte la liqueur à l'ébullition et on y ajoute peu à peu de la solution de carbonate de soude, en agitant bien

jusqu'à ce que les carbonates de fer et de zinc soient nettement séparés, et que la liqueur soit alcaline. On fait bouillir, on laisse déposer le résidu et on sépare la liqueur claire, en ayant soin de laver deux ou trois fois le résidu par décantation, avec de l'eau bouillante ; finalement, on reçoit le précipité sur filtre où l'on achève de le laver.

Le filtre et son contenu sont desséchés et calcinés séparément, comme on l'a déjà vu. On obtient de la sorte $\text{ZnO} + \text{Fe}^2\text{O}^3$ que l'on pèse. Les oxydes mélangés sont dissous dans 5 centimètres cubes environ d'acide chlorhydrique, et on précipite le fer par l'ammoniaque : le peroxyde de fer ainsi séparé est filtré, lavé, séché, calciné et pesé. On le retranche du poids total des oxydes et on obtient ZnO par différence.

Zinc. — $\text{ZnO} \times 0,8026 = \text{Zn}$.

Fer. — $\text{Fe}^2\text{O}^3 \times 0,70 = \text{Fe}$.

1177. Nota. — Dans la dissolution chlorhydrique des oxydes on peut également doser le fer par le permanganate, après réduction et calculer Fe^2O^3 correspondant que l'on retranche comme ci-dessus du poids total des oxydes.

1178. Exemple d'analyse d'un échantillon de mauvais laiton (par M. PHILLIPS).

Sn.	traces
Pb.	1,21
Cu.	50,84
Zn.	44,49
Fe.	3,47
	100,01

1179. Remarques. — I. *Présence de l'antimoine.* — Si l'antimoine existe dans l'alliage, ce métal sera pesé à l'état d'oxyde antimonique avec l'acide stannique.

Si la proportion d'antimoine est assez forte, le résidu d'oxydes sera jaunâtre au lieu d'être blanc.

Pour doser l'antimoine dans le mélange des oxydes, on suivra la méthode de M. MENGIN (voir § 1252).

1180. — II. *Bronze phosphoreux.* — Pour doser le phosphore, on attaque 1 gramme de bronze par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et quelques gouttes d'acide nitrique ; on ajoute de l'eau, on porte presque à l'ébullition et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. On filtre, on évapore le filtrat en ajoutant de l'acide nitrique de façon à n'avoir plus que 30 à 40 centimètres cubes, on sursature par l'ammoniaque, on acidifie par l'acide azotique et on précipite par la liqueur molybdique. On obtient de la sorte la totalité du phosphore sans aucune trace d'arsenic.

Exemples (par l'auteur). — Deux échantillons de bronzes dits phosphoreux, essayés suivant cette méthode ont donné respectivement 0,090 et 0,215 p. 100 de phosphore.

Nota. — Le dosage de l'étain par la méthode ci-dessus décrite est entaché d'erreur quand les bronzes contiennent du phosphore ou de l'arsenic. En effet ces deux corps sont oxydés, pendant l'attaque à l'acide nitrique, avec formation de phosphate et d'arséniate d'étain. De telle sorte que la teneur d'étain se trouve majorée d'une quantité correspondant à l'acide phosphorique et à l'acide arsénique présents.

Le cas échéant on pourra faire les corrections nécessaires.

1181. — III. *Méthode de M. OCKTEL pour doser le phosphore et l'arsenic dans les bronzes phosphoreux ou arsénieux.* — On traite de 2 à 5 grammes de bronze par l'acide nitrique et on recueille l'acide stannique exactement comme s'il s'agissait d'un bronze ordinaire. Cet oxyde, plus ou moins mélangé de phosphate et d'arséniate, est additionné d'environ 3 fois son poids de cyanure de potassium pur et on soumet le tout à la fusion pendant quelques minutes. Dans ces conditions, l'étain est réduit à l'état métallique, tandis que le phosphore et l'arsenic passent, respectivement, à l'état de phosphate et arséniate potassique.

On traite la masse fondue par l'eau bouillante, on filtre, on ajoute au filtrat un excès d'acide chlorhydrique et on fait bouillir jusqu'à décomposition du cyanure. Puis on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter les traces d'étain qui auraient pu échapper à la réduction et l'arsenic. On filtre pour séparer les sulfures et dans la liqueur filtrée on dose le phosphore par les procédés connus (à l'état de phospho-molybdate, ou phosphate ammoniaco-magnésien).

Quant à l'arsenic, il se trouve dans le précipité de sulfure que l'on dissout, en l'oxydant, au moyen de l'acide chlorhydrique bromé; puis on dose l'arsenic dans la liqueur (soit par distillation, soit par précipitation sous forme d'arséniate ammoniaco-magnésien).

Nota. — Le cyanure de potassium du commerce peut contenir des phosphates qui fausseraient complètement les résultats. Il faut s'assurer de la présence de cette impureté et en tenir compte s'il y a lieu.

1182. — IV. *Bronze d'aluminium.* — On pourrait suivre la méthode générale que nous avons décrite; on trouverait l'aluminium, sous forme d'alumine, avec le fer et le zinc dont on le séparerait par les procédés connus.

Il est plus simple de modifier le mode opératoire:

Dissoudre 1 gramme de l'alliage dans l'acide chlorhydrique en ajoutant un peu d'acide nitrique. La solution est additionnée d'un excès d'ammoniaque et on fait bouillir. L'alumine se sépare. On la recueille sur un filtre et, au besoin, on la dissout dans quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique, et on la précipite de nouveau pour enlever tout le cuivre entraîné. Le précipité d'alumine est desséché, calciné et pesé. $Al^2O^3 \times 0,533 = Al$.

Nota. — a. On calculera le cuivre par différence, à moins que l'on ne préfère le doser directement dans la liqueur filtrée.

b. Il est évident que si l'alliage contient du fer, celui-ci sera dosé avec l'aluminium et compté comme tel. Si le précipité d'alumine paraissait rougeâtre, on pourrait séparer le fer qu'il contient par les procédés habituels.

1183. — V. *Bronze manganèse.* — Si l'on suivait la méthode ordinaire pour

l'analyse de cet alliage, on trouverait le manganèse sous forme d'*oxyde salin brun* avec des oxydes de zinc et de fer.

Il est plus simple de modifier comme suit le mode opératoire en vue de doser le manganèse seul.

Attaquer 1 gramme de l'alliage par l'acide chlorhydrique additionné de quelques gouttes d'acide nitrique. Dans la solution diluée avec de l'eau chaude on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le cuivre. Le manganèse reste dans la liqueur filtrée. Celle-ci est portée à l'ébullition pour chasser H₂S ; puis on y ajoute quelques cristaux de chlorate de potasse pour peroxyder le fer qui pourrait exister et on dose le manganèse dans la liqueur par la méthode A. GUYARD modifiée : ¹ ajouter un excès d'oxyde de zinc et titrer le chlorure manganéux au moyen d'une solution de permanganate de force connue. Voir tous les détails inhérents à ce mode opératoire, chapitre XI.

1184. — VI. *Analyse des laitons par précipitation du cuivre et du zinc au moyen du magnésium* (d'après WARREN). — Le métal est dissous à chaud dans l'acide sulfurique fort ; on étend avec de l'eau et on ajoute quelques bouts de ruban de magnésium, en maintenant la température à 38°C. pendant toute la durée de la précipitation. On sépare ainsi le cuivre. En même temps on précipite l'étain et l'antimoine qui pourraient exister.

La liqueur filtrée est neutralisée et précipitée à l'ébullition par l'acétate de soude pour séparer le fer. Dans le filtrat, on ajoute du magnésium (de préférence en plaque ou en baguette) pour précipiter le zinc qui est filtré, lavé, séché et pesé.

1185. — VII. *Analyse des laitons.* — Le procédé, dit par cémentation, employé pour doser le zinc, par volatilisation, dans le maillechort (voir chap. XIV) peut être appliqué à l'analyse des laitons.

On poursuivra l'analyse sur le culot restant après élimination du zinc.

Analyse des bronzes et des laitons par voie électrolytique.

Par M. HOLLARD².

1186. Après avoir donné des indications précises nécessaires pour effectuer, électrolytiquement, l'analyse des cuivres (voir § 1155 et suiv.), M. HOLLARD a complété sa première note en décrivant les procédés employés pour l'analyse des bronzes et des laitons.

1187. I. Bronzes. — *Dosage du cuivre (électrolyse en solution acide).* — 5 grammes d'alliage sont attaqués dans un verre de Bohême, par un mélange de 25 centimètres cubes d'acide nitrique à 36° B et 15 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. En présence d'une aussi grande proportion d'acide sulfurique, l'étain se dissout, au moins en partie. On étend à 350 centimètres

¹ L'addition de chlorate de potasse a pour but d'oxyder l'arsenic qui aurait pu être précipité avec le cuivre.

² *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 21 juin 1897.

cubes et l'on chauffe le liquide à une température voisine de l'ébullition, en le maintenant à cette température jusqu'à ce que la partie insoluble, qui contient l'étain, se soit bien rassemblée au fond du vase. Dans ces conditions, on obtient une liqueur parfaitement claire, dans laquelle on peut plonger, sans la troubler, le cône et la spirale de platine servant d'électrodes. On suivra, pour la marche de l'électrolyse, les indications qui ont été données dans la précédente note .

1488. Dosage de l'étain (électrolyse en solution chlorhydrique additionnée d'oxalate d'ammonium). — Le liquide, exempt de cuivre, est évaporé au bain de sable, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que quelques gouttes d'acide sulfurique. On reprend par de l'acide chlorhydrique et de l'eau, et l'on précipite l'étain par un courant d'hydrogène sulfuré dans les conditions ordinaires. Le sulfure d'étain, lavé comme d'habitude avec une solution de chlorure de sodium, est dissous dans du sulfhydrate jaune d'ammoniaque, et cette solution est évaporée à sec au bain-marie. Le résidu obtenu est attaqué par 9 grammes de chlorate de potasse en dissolution dans l'eau, et un excès d'acide chlorhydrique. La solution d'étain ainsi obtenue est évaporée de nouveau à sec au bain-marie et le résidu repris par 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur et de l'eau.

On filtre cette nouvelle solution et l'on y fait dissoudre 30 grammes d'oxalate d'ammonium pur; la liqueur, amenée au volume de 350 centimètres cubes, est enfin électrolysée après avoir été chauffée à 90 degrés environ. Le courant employé est de 0,7 ampères. Au bout de douze heures le dépôt est généralement complet. Les électrodes que nous employons sont toujours le cône et la spirale que nous avons décrits dans la précédente note ci-dessus visée. Le dosage est tout à fait exact et le dépôt très adhérent ¹.

1489. Dosage du zinc par électrolyse². — La liqueur, exempte de cuivre et d'étain, est débarrassée par la chaleur de tout l'hydrogène sulfuré dissous, puis évaporée à sec au bain de sable, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que quelques gouttes d'acide sulfurique. On reprend par l'eau le sulfate de zinc ainsi formé; on neutralise par l'ammoniaque et l'on ajoute à la dissolution 15 centimètres cubes de citrate d'ammoniaque au 1/10, 9 cc. 4 d'acide acétique cristallisable, et de l'ammoniaque jusqu'à neutralisation (soit 13 gr. 8 d'acétate d'ammoniaque sec), enfin, 3 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable.

Le bain ainsi obtenu contient, outre le zinc à l'état de sulfate, de l'acétate d'ammoniaque, du citrate d'ammoniaque et de l'acide acétique ³. On soumet

¹ Pour avoir des dépôts complets et adhérents, il est nécessaire de dépolir la surface des cônes servant d'électrodes. Voici le procédé que nous employons à cet effet: nous recouvrons le cône d'une petite couche de zinc par le procédé électrolytique indiqué par la présente note; nous enlevons ensuite le zinc par immersion dans l'acide nitrique, et nous plongeons dans du bisulfate de potasse fondu. Cette opération doit être répétée jusqu'à ce que le cône ait complètement perdu son poli.

² On retrouvera dans ce procédé de dosage quelques éléments de la méthode de M. RICHE (*Comptes rendus*, t. CXXV, p. 226).

³ Ainsi que du sulfate de soude provenant du chlorure de sodium contenu dans les eaux qui ont servi à laver le sulfure d'étain, ce sulfate de soude ne gêne pas l'électrolyse.

ce bain, étendu au volume de 350 centimètres cubes, à un courant de 0,6 ampère pendant douze heures environ. Au bout de ce temps, tout le zinc s'est déposé sur le cône en dépôt très adhérent. Le dosage est très exact.

Le zinc déposé dans ces conditions peut facilement être retiré du cône par simple immersion dans l'acide nitrique à la température ordinaire.

Si le bronze contenait du fer, celui-ci se déposerait, au moins en partie avec le zinc ; on retranche dans ce cas, du poids du zinc trouvé celui du fer entraîné, qu'on dose facilement par le permanganate de potasse.

Le plomb, que l'on rencontre souvent dans les bronzes, est dosé par électrolyse, en solution nitrique sur une nouvelle prise de l'alliage, comme nous l'avons indiqué précédemment. Il n'est pas nécessaire de filtrer le bioxyde d'étain qui résulte de l'attaque de l'alliage par l'acide nitrique ; en chauffant le liquide pendant un certain temps, presque à l'ébullition, puis, le laissant refroidir, le bioxyde d'étain se rassemble très bien au fond du vase et ne gêne pas le dépôt électrolytique du plomb.

1190. II. Laitons. — Le dosage du cuivre se fait d'après les indications données à propos de l'analyse du cuivre industriel.

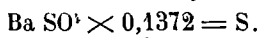
Le dosage du zinc et des impuretés s'effectue suivant les procédés indiqués plus haut.

Mattes et scories.

1° Mattes.

1191. La matte est un sulfure généralement complexe dans lequel on dosera les métaux par les procédés indiqués déjà pour l'analyse du cuivre natif ou des alliages.

Le *soufre* est dosé en attaquant la matte finement pulvérisée par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique dans un ballon dont l'ouverture est munie d'un entonnoir pour ralentir l'évaporation de l'acide. Lorsque l'attaque est achevée on transvase dans une capsule de porcelaine et on évapore à sec. On reprend par l'acide chlorhydrique et on filtre. Dans la liqueur filtrée, on précipite l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum et on recueille le sulfate de baryte.



1192. Remarque. — On peut déterminer par la voie sèche le cuivre que contiennent les mattes, en les chauffant dans un creuset de terre avec une quantité connue de bioxyde de cuivre. On ajoute ensuite un excès de réducteurs : carbonate de soude, fécule et cyanure de potassium de manière à réduire la totalité du bioxyde.

Le culot de cuivre obtenu est pesé ; il contient la totalité du cuivre du

bioxyde et celui de la matte. Connaissant la quantité du cuivre fournie par le bioxyde on calcule par différence la teneur de la matte en cuivre.

1193. Exemples d'analyses. — MATTE BRONZE, résultats moyens de l'examen de 38 échantillons par LE PLAY.

Cu.	33,7
Fe.	33,6
Ni, Co, Mn	1,0
Sn	0,7
As	0,3
S.	29,2
Scorie interposée	1,1
	<hr/> 99,6

1194. MATTE BLANCHE. — Analyse citée par M. KNAB.

Cu	77,4		Report.	99,1
Soufre	21,0		Mn, Ni, Co	traces
Fe	0,7		Sn, As	0,1
A reporter	<hr/> 99,1		Scories interposées	0,3
				<hr/> 99,5

2° Scories.

1195. Avant-propos. — Les scories du traitement des minerais de cuivre sont de composition et de nature très variables selon que l'on considère les scories de fusion pour matte bronze ou les scories de raffinage.

La proportion de cuivre que retiennent ces dernières peut atteindre 30 à 40 p. 100

Dans les scories, le cuivre existe généralement sous deux états, savoir : comme cuivre interposé, disséminé dans toute la masse sous forme de grains plus ou moins gros, que l'on séparera mécaniquement; et surtout, comme protoxyde de cuivre combiné à la silice.

En effet, les scories de la métallurgie du cuivre sont des silicates complexes dans lesquels les oxydes de cuivre et de fer, la chaux et l'alumine sont les bases dominantes.

On pourra se proposer de doser dans les scories :

1° Le cuivre seul ;

2° Tous les éléments (analyse complète).

1196. Mode opératoire. — Par cela même que ce sont des silicates, les scories de cuivre ne sont pas aisément attaquables par les acides. Il

sera préférable de les désagréger, par fusion avec les carbonates alcalins, au creuset de platine.

On emploiera pour cela 5 grammes de mélange de carbonates alcalins (parties égales de carbonates de soude et de potasse) par gramme de scorie. On maintiendra la masse en fusion pendant quinze minutes, puis on la coulera dans le couvercle du creuset, et on introduira le tout dans une grande capsule de porcelaine. La reprise sera faite avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis on ajoutera un excès d'acide chlorhydrique fort et on évaporera à sec pour insolubiliser la silice. Le résidu est humecté avec de l'acide chlorhydrique fort, on étend avec de l'eau et on filtre pour séparer la *silice*.

La liqueur filtrée contient sous forme de chlorures tous les corps existants. On dosera les divers éléments en suivant la méthode générale d'analyse, c'est-à-dire, en quelques mots : précipitation par l'hydrogène sulfuré de manière à séparer le cuivre, etc. La liqueur filtrée est portée à l'ébullition pour chasser H²S ; on peroxyde le fer par addition d'acide nitrique et on ajoute un excès d'ammoniaque pour précipiter le fer et l'alumine que l'on sépare par filtration. Dans la liqueur on dosera la chaux et la magnésie par les procédés classiques.

1197. Exemples d'analyses.

Scorie de fusion pour matte bronze (LE PLAY).

SiO ²	57,22
FeO	27,50
Al ² O ³	6,58
CaO	4,00
MgO	4,00
Cu	0,44
S	0,12
	<hr/>
	99,86

Scorie d'affinage (LE PLAY).

SiO ²	47,4
Al ² O ³	2,0
CuO	36,2
FeO	3,1
MnO, NiO	0,4
SnO	0,2
CaO	1,0
MgO	0,2
Cu (en grains)	9,0
	<hr/>
	99,5

ANNEXE

*Analyse de différentes mattes et des scories correspondantes*¹.

4198

A. — MATTES

	N° 1	N° 2	N° 3
Cu.	30,500	36,400	44,815
Ag.	0,152	0,180	0,255
Pb.	1,210	1,046	0,643
Fe.	26,600	25,900	23,778
Ni.	0,590	0,485	0,486
Co.	0,180	0,055	0,146
Zn.	9,149	5,550	3,012
Mn.	4,601	4,701	3,011
S	27,123	25,302	23,540
	<u>100,105</u>	<u>99,619</u>	<u>99,686</u>

4199.

B. — SCORIES

	N° 1	N° 2	N° 3
SiO ²	48,38	53,83	57,43
Al ² O ³	18,17	4,43	7,83
CaO	19,50	32,10	23,40
MgO	3,02	1,67	0,87
FeO	5,89	4,37	7,47
Cu ² O.	0,23	0,25	0,30
ZnO	3,57	1,00	»
Fl	0,99	2,09	1,97
	<u>99,75</u>	<u>99,74</u>	<u>99,27</u>

¹ M. WEISS, *Le Cuivre*. p. 146-147.

CHAPITRE X

ÉTAIN

SOMMAIRE

Minerais : Cassitérite. — Stannine. — Essais et analyse des minerais : 1° par la voie sèche ; 2° par la voie humide.
Produits finis. — Alliages. — Scories.

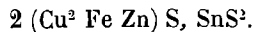
MINERAIS

1200. Les minerais d'étain sont peu nombreux. Le plus important de tous est la *cassitérite* qui est un acide stannique naturel.

Densité : 6,8 à 6,9. Dureté 6,5 à 7.

Le minerai pur contient 78,66 p. 100 d'étain.

On peut signaler aussi la *stannine* qui est un sulfure d'étain, de cuivre, de fer et de zinc.



1201. Dosage. — L'étain peut être dosé :

α. Gravimétriquement, à l'état métallique ou à l'état d'oxyde stannique ;

β. Volumétriquement, par l'iode ou par le chlorure ferrique ;

γ. Electrolytiquement.

Essais et analyse des minerais d'étain.

1° Par la voie sèche.

1202. Avant-propos. — L'essai des minerais d'étain par la voie sèche donne des résultats satisfaisants quand on opère sur des minerais enrichis par lavage de manière à éliminer la presque totalité de la gangue ; il comprend plusieurs opérations :

La *concentration*, qui est faite par lavage du minerai au moyen

d'une pelle de forme spéciale. Avec un peu d'habitude et en opérant d'abord sur le minerai cru et ensuite sur le minerai grillé on parvient à séparer nettement l'acide stannique ou *étain noir* brut contenant environ 70 p. 100 d'étain.

La *fusion* a pour but de réduire l'acide stannique à l'état de métal.

MÉTHODE DE CORNOUAILLES POUR L'ESSAI DES MINÉRAIS D'ÉTAÏN

1203. Le minerai soumis à l'essai doit renfermer peu ou pas de silice et au moins 50 p. 100 d'étain. D'une façon générale, les résultats obtenus sont d'autant plus précis que le minerai est plus riche.

Les minerais pauvres seront enrichis par le *vannage*. A cet effet on opérera sur une quantité connue de minerai pauvre. On pèsera aussi le minerai enrichi, ce qui permettra, lorsque l'essai sera terminé, de rapporter la teneur d'étain au minerai primitif.

Pour l'essai, on prend 80 grammes de minerai finement pulvérisé et 16 grammes d'anthracite en poudre ; le tout est bien mélangé et introduit dans un creuset de plombagine, marque MORGAN.

Placer le creuset couvert au fond du four à vent, fermer le four et élever graduellement la température jusqu'au rouge vif, ce qui exige environ vingt minutes. A ce moment, on retire le creuset du four et on râcle les parois intérieures afin de faire tomber l'oxyde adhérent et de le joindre à la masse principale. On remet au feu et on chauffe fortement pendant dix minutes ; ensuite on retire définitivement le creuset auquel on imprime un mouvement de rotation pour rassembler tout le métal en un seul bouton. Au moyen d'une tige de fer on réunit en un seul amas l'excès d'anthracite et la scorie, puis on coule tranquillement l'étain métallique dans une lingotière rectangulaire en fonte.

On reprend ensuite le creuset dont on détache aussi bien que possible la scorie et on la place dans un mortier où elle est pulvérisée ; le culot d'étain est également martelé pour éliminer toute scorie adhérente qui est également mise dans le mortier et broyée. On pèse le lingot de métal nettoyé. Les scories pulvérisées sont tamisées ; les petits grains de métal aplatis par le broyage restent sur le tamis, ils sont recueillis soigneusement et pesés. La partie de la scorie qui a traversé le tamis est *vannée* pour retirer la poudre métallique qu'elle pourrait retenir, celle-ci est desséchée et pesée également ¹. De telle sorte que la teneur totale de l'étain provient de trois sources :

¹ D'après BERINGER.

- a. Lingot (source principale) ;
- b. Petits grains écrasés séparés par tamisage ;
- c. Poudre retirée par lévigation.

L'essai par la voie sèche est précieux pour le fondeur, car il reproduit en petit les circonstances du travail industriel et lui permet d'apprécier, en même temps que le rendement du minerai, la nature du métal obtenu.

Pour se faire une idée de la qualité du métal obtenu, on le refond à température aussi basse que possible et on le coule dans une cavité peu profonde creusée dans le marbre blanc.

Si la surface du métal est unie, brillante, exempte de taches, arrondie sur les bords, le métal est de bonne qualité. Une apparence cristallisée ou glacée indique la présence du cuivre, du zinc, du plomb, de l'antimoine, du fer, etc.

Si le métal a été fondu à la température voulue, il est blanc argenté, tandis que si la température a été trop élevée la surface sera de couleur jaune, rouge ou bleue suivant le degré de chaleur obtenu.

1204. Nota. — On obtiendra un bouton de métal plus pur en opérant comme suit : le minerai pesé est placé dans une capsule de porcelaine : on ajoute un léger excès d'acide chlorhydrique de force moyenne et on maintient à une douce température pendant une heure. Ensuite on dilue la solution avec de l'eau chaude et on filtre de manière à recueillir le résidu qui est lavé parfaitement, puis desséché, mélangé à de l'antracite et traité comme ci-dessus.

MINÉRAIS CONTENANT DE LA SILICE

1205. Comme en présence de la silice il est impossible de réduire complètement l'oxyde stannique, si ce n'est à une température excessivement élevée, il faudra modifier la méthode ci-dessus, ce qui peut être fait de deux façons.

1° En éliminant la silice par le *vannage* et réduisant l'oxyde d'étain avec l'antracite comme il vient d'être dit ;

2° *En opérant la fusion en présence du fer.* — Ce procédé est basé sur le fait que le fer déplace l'étain de sa combinaison avec la silice en produisant du silicate de fer et de l'étain métallique.

Si le fer est en excès, il se formera un alliage d'étain et de fer, mais la scorie produite sera exempte d'étain.

1206. Mode opératoire. — Mélanger parfaitement :

Minerai pulvérisé	40 grammes.
Minerai de fer hématite ou battitures de fer	20 —
Spath fluor	10 —
Charbon de bois.	10 —

et placer le tout dans un creuset de terre muni de son couvercle.

Le creuset est disposé dans un four à vent et chauffé pendant une demi-heure à une température modérée ; puis on chauffe jusqu'au blanc et on maintient à cette température pendant une autre demi-heure. Après quoi l'on retire le creuset du four et on laisse refroidir. On casse le creuset, on retire le bouton métallique qui est nettoyé et pesé, puis on y dose la proportion d'étain par un procédé de la voie humide.

Nota. Les scorics d'étain pourront être essayées par cette méthode.

MINÉRAIS CONTENANT DU SOUFRE, DE L'ARSENIC
ET DU TUNGSTÈNE

1207. Ces minerais, avant d'être soumis à l'essai par fusion, devront être préalablement débarrassés du soufre, de l'arsenic et du tungstène. Le procédé le plus convenable pour obtenir ce résultat consiste à traiter le minerai par l'eau régale qui dissout les pyrites arsénicales et autres et désagrège le tungstate de fer sans attaquer l'oxyde stannique.

1208. Mode opératoire. — Peser 40 grammes de minerai, pulvérisé finement, que l'on introduit dans un grand ballon et on ajoute 300 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 100 centimètres cubes d'acide nitrique ; on chauffe doucement pendant une demi-heure, puis à l'ébullition jusqu'à ce que presque tout l'acide ait été chassé. Le soufre et l'arsenic sont oxydés et transformés en acides sulfurique et arsénique, solubles dans l'eau ; le tungstate de fer est décomposé : le fer entre en dissolution tandis que l'acide tungstique insoluble reste avec l'oxyde stannique et la silice.

On étend avec de l'eau, on laisse déposer et on décante la liqueur claire en renouvelant l'opération jusqu'à ce que le liquide ne soit plus acide. Pour éliminer l'acide tungstique on ajoute dans le ballon 200 centimètres cubes d'ammoniaque forte et on laisse digérer pendant une heure à une douce température en agitant de temps à autre.

Ensuite on décante la liqueur tungstique et on lave par décantation le résidu qui ne contient plus que l'oxyde stannique et la silice.

Cette dernière est enlevée par lévigation au moyen de la *pelle vanneuse* et finalement il ne reste plus que l'oxyde stannique ; celui-ci est soumis à l'essai par la méthode de Cornouailles comme il a été dit pour les minerais exempts de silice.

1209. Remarque. — Si l'on peut se contenter de résultats approximatifs on les obtiendra en prenant le poids et la densité des oxydes résultant du traitement qui vient d'être décrit et en appliquant la formule suivante indiquée par MITCHELL : « *Practical Assaying* ».

$$x = \text{teneur d'oxyde d'étain pur} = \frac{a(c-b)}{c(a-b)} W$$

dans laquelle :

- a. Représente la densité de l'oxyde d'étain pur (environ 6, 9) ;
- b. — — de la silice (environ 2,6) ;
- c. — — du mélange après traitement par l'acide.
- W. — le poids de l'oxyde brut résultant du traitement par l'acide, etc.

Essai par fusion avec le cyanure de potassium.

1210. Peser 10 grammes de minerai finement pulvérisé que l'on mélange intimement avec 4 ou 5 fois son poids de cyanure de potassium du commerce. Introduire la mixture dans un petit creuset de porcelaine au fond duquel on a préalablement disposé une couche de cyanure pulvérisé formant une épaisseur de 25 millimètres environ. Nettoyer le mortier avec une petite quantité de cyanure que l'on verse sur le mélange contenant le minerai⁴.

Placer le creuset dans un feu modéré ou bien sur un chalumeau à gaz et maintenir le cyanure en fusion tranquille pendant dix à quinze minutes. Retirer le creuset du feu et le frapper doucement pour provoquer la formation d'un seul culot métallique, puis laisser refroidir. Casser le creuset ; retirer le bouton que l'on débarrasse du laitier adhérent et le peser. Il est prudent de pulvériser le laitier et de le dissoudre dans l'eau pour s'assurer :

- 1° Si la réduction est complète ;
- 2° S'il ne reste pas de petits grains de métal.

Le cyanure de potassium du commerce contient assez de carbonate

⁴ Comme contrôle il sera convenable de faire l'essai en double et de considérer comme le meilleur l'essai qui aura donné les résultats les plus élevés.

de soude pour assurer la fusion complète de la gangue siliceuse et autres impuretés analogues contenues dans le minerai. La méthode ne fournit pas des teneurs absolument précises, mais avec la pratique de ces essais on parvient à obtenir des résultats qui se rapprochent de la vérité à 1/2 p. 100 près.

1211. Nota. — On pourra obtenir un culot d'étain plus pur en traitant tout d'abord les minerais par l'acide chlorhydrique avant de les fondre avec le cyanure.

2° Par la voie humide.

1212. Avant-propos. — Etant donné un minerai d'étain on peut se proposer :

- A. D'y doser l'étain seulement ;
- B. D'en faire l'analyse complète.

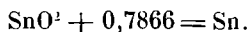
1° DOSAGE DE L'ÉTAÏN SEUL (DANS LA CASSITÉRITE)

1213. α. Gravimétriquement. — La cassitérite est inattaquable par les acides, en outre elle n'est pas facilement désagrégée par les alcalis. Pour la mettre en dissolution l'on pourra employer l'un des deux procédés suivants dont chacun correspond à un mode de dosage.

1214. a. — Le minerai très finement pulvérisé sera traité par l'eau régale en vue de dissoudre toutes les impuretés solubles, puis on séparera par filtration le résidu insoluble qui sera séché et calciné.

Puis on met ce résidu dans une nacelle de porcelaine que l'on chauffe modérément dans un courant d'hydrogène.

L'oxyde stannique est réduit. On laisse refroidir et on traite le résidu, contenant l'étain métallique et la gangue, par l'acide chlorhydrique qui dissout l'étain. Filtrer et faire passer un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter l'étain à l'état de sulfure. Filtrer, laver à l'eau chaude, additionnée d'acétate d'ammoniaque, dessécher, calciner et peser l'oxyde d'étain.



1216. b. — Le minerai en poudre fine est fondu, dans un creuset de porcelaine fermé, avec trois parties de carbonate de soude et trois parties de soufre¹. La masse refroidie est reprise par le moins d'eau

¹ On peut remplacer ce mélange par 7 ou 8 parties d'hyposulfite de sodium desséché.

possible. On obtient une liqueur jaune qui contient la totalité de l'étain ; on filtre pour séparer le résidu insoluble et on lave avec de l'eau additionnée de sulfure de sodium.

La liqueur contenant le sulfosel d'étain est acidifiée par l'acide chlorhydrique faible et on filtre pour recueillir le sulfure d'étain qui est lavé avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. Puis le sulfure est traité par un excès d'acide chlorhydrique fort, bromé, de manière à obtenir une liqueur rouge bien claire. On sature l'acide par l'ammoniaque jusqu'à production d'un léger précipité, puis on acidifie légèrement avec le moins possible d'acide faible et on ajoute 20 à 25 grammes d'azotate d'ammoniaque cristallisé. On chauffe pendant quelque temps : l'oxyde d'étain hydraté se précipite ; on le lave plusieurs fois par décantation avec de l'eau bouillante ; puis on le filtre, on le calcine et on le pèse. $\text{SnO}_2 \times 0,786 = \text{Sn}$.

1217. Nota. Nous estimons qu'il est préférable de traiter le minerai par l'eau régale afin de dissoudre les impuretés métalliques solubles, puis de laver le résidu avec de l'ammoniaque et de faire finalement la fusion sur le minerai ainsi purifié. On supprime de la sorte toutes les difficultés qui peuvent résulter de la présence du fer, du cuivre, de l'arsenic, du tungstène, etc.

1218. β . Volumétriquement. — On opérera sur l'étain séparé comme il a été dit ci-dessus par l'action d'une lame de zinc sans qu'il soit nécessaire de séparer la gangue par filtration.

1219. Principe. — Oxyder le sel stanneux au moyen du permanganate de potasse de façon à le transformer en sel stannique ; quand la suroxydation est achevée le permanganate ajouté colore en rose la solution.

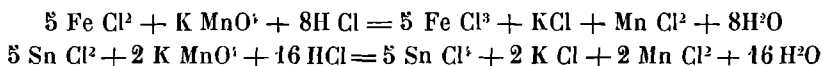
1220. Mode opératoire. — L'éponge d'étain est introduite dans un ballon à fond plat de un litre fermé par un bouchon de liège que traversent deux tubes de verre : le premier plonge jusque vers le milieu du ballon, il sert à conduire un courant d'acide carbonique ; le second est un tube de dégagement.

Lorsqu'on a créé dans le ballon une atmosphère d'acide carbonique on ajoute 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et on chauffe doucement pour dissoudre l'étain en produisant du chlorure stanneux. Quand la dissolution est achevée on étend à 400 ou 500 centimètres cubes avec de l'eau distillée privée d'air et saturée d'acide carbonique (préparée en dissolvant 1 gramme de bicarbonate de soude dans 100 centimètres

cubes d'eau et ajoutant quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique. L'acide carbonique produit chasse l'oxygène et sature l'eau).

On verse alors peu à peu le permanganate de potasse, au moyen d'une burette graduée, jusqu'à coloration rose persistante. Le volume de permanganate employé permet de calculer la teneur d'étain.

1221. Détermination du titre de la liqueur de permanganate. — Si l'on compare les réactions qui représentent la peroxydation du fer et celle de l'étain par le permanganate :



on voit que pour peroxyder des poids équivalents de fer et d'étain il faut deux fois plus de caméléon pour l'étain que pour le fer.

Or les poids atomiques du fer et de l'étain étant respectivement 56 et 119.

1 de caméléon, qui peroxyde 280 de fer, peroxydera 297,5 d'étain. Par conséquent, connaissant le titre du caméléon, pour fer, il suffira de le multiplier par 1,062 pour obtenir le titre pour étain.

1222. Nota. Comme les conditions dans lesquelles on opère le titrage du fer et de l'étain par le caméléon ne sont pas les mêmes, il sera plus prudent de déterminer directement le titre pour étain. Il suffira pour cela de traiter un poids connu d'étain pur en éponge par l'acide chlorhydrique en suivant exactement les indications données pour l'essai.

1223. Remarques. — I. Il résulte des nombreux essais de contrôles effectués par BERINGER que la méthode ci-dessus décrite fournit de bons résultats.

1224. — II. Le principal écueil de la méthode réside dans l'oxydabilité facile du chlorure stanneux. On peut tourner la difficulté en opérant indirectement de la façon suivante ainsi que l'ont proposé MM. PELLET et ALLARD.

L'éponge d'étain est mise en dissolution dans une quantité connue et plus que suffisante de perchlorure de fer acide qui dissout l'étain. En même temps une quantité correspondante de FeCl^3 est ramenée à l'état de FeCl^2 tandis que l'étain est transformé en SnCl^4 .

Il suffit de déterminer, au moyen du permanganate, la quantité de fer ramenée au minimum. Cela permet de calculer la quantité d'étain entrée en dissolution.

1225. λ. Electrolytiquement. — On opérera sur la dissolution du sulfure d'étain dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Étendre à 150 centimètres cubes environ et électrolyser avec un courant de 4 volts et 0,5 ampère.

L'étain se déposera sur le cône servant de pôle négatif. Il suffira de laver le dépôt à l'eau et à l'alcool et de peser.

1226. Nota. — S'il arrivait qu'il se soit formé un dépôt de soufre sur le cône, il faudrait le dissoudre au moyen du sulfure de carbone en frottant légèrement avec un linge fin si c'est nécessaire (HALPHEN).

Analyse complète des minerais d'étain.

1° Cassitérite.

1227. Avant-propos. — Nous décrivons deux méthodes également convenables décrites par FRESSENIUS (A) et par BERINGER (B).

1228. Première méthode (A). — *Principe.* — Désagréger la cassitérite par fusion avec le soufre et le carbonate de soude de façon à séparer le sulfure d'étain par dissolution. Le résidu contient les sulfures des métaux des 3^e, 4^e et 5^e groupes.

1229. Mode opératoire. — Le minerai en poudre très fine est fondu, dans un creuset de porcelaine fermé, avec 3 parties de soufre et 3 parties de carbonate de soude. La masse refroidie est reprise par l'eau et on filtre et lave avec de l'eau contenant du sulfure d'ammonium. On obtient de la sorte :

a. Une liqueur jaune contenant, à l'état de sulfosels, l'étain, l'antimoine et l'arsenic. Ces trois éléments seront séparés et dosés par les procédés ordinaires.

Cette liqueur contient, en outre, les métaux alcalino-terreux et alcalins, que l'on recherchera, s'il y a lieu, après séparation des sulfures.

b. Un résidu qui renferme la gangue et les sulfures insolubles dans le sulfure alcalin; on traitera par l'acide nitrique pour décomposer les sulfures et on dosera dans la liqueur les métaux correspondants. Quant à la gangue ainsi séparée, elle sera séchée, calcinée et pesée.

1230. Deuxième méthode (B). — *Principe.* — Séparer par l'action des acides et de l'ammoniaque toutes les parties solubles et réduire le résidu dans un courant d'hydrogène de façon à obtenir de l'étain métallique.

1231. Mode opératoire. — Prendre 2 grammes de minerai finement pulvérisé que l'on fait bouillir avec 20 centimètres cubes HCl et 2 centimètres cubes AzO³H, pendant dix à quinze minutes. Diluer avec de

l'eau, filtrer et laver; on obtient de la sorte un résidu R et une liqueur L.

1232. Acide tungstique. — On fait digérer pendant un instant le résidu R avec 50 centimètres cubes d'ammoniaque diluée au demi, qui dissout l'acide tungstique, puis on filtre et on obtient un résidu R' et une liqueur L'. Celle-ci est évaporée à sec dans une capsule de platine tarée; on calcine légèrement et on pèse WO_3 .

1233. Gangue et oxyde stannique. — Le résidu R' est desséché, calciné et introduit dans une nacelle de porcelaine que l'on place dans un tube et on réduit l'acide stannique par un courant d'hydrogène, que l'on fait passer pendant une heure environ au rouge sombre.

La matière réduite est attaquée par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, qui dissout l'étain et on sèche, calcine et pèse le résidu insoluble R'' ou *gangue*.

On conserve la liqueur filtrée L' dans laquelle on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le précipité de sulfure est séché, grillé doucement et pesé comme SnO_2 .

1234. Cuivre. — Dans la liqueur de l'attaque (liqueur L) on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, afin de précipiter le sulfure de cuivre qui est filtré et lavé avec une solution de soude, puis avec de l'eau, grillé et pesé comme CuO .

La liqueur filtrée L''' est ajoutée à celle qui provient de la séparation du sulfure d'étain L''.

1235. Oxyde ferrique. — Les filtrats L'' et L''' sont portés à l'ébullition pour chasser H_2S , puis on ajoute quelques centimètres cubes d'acide nitrique pour peroxyder le fer qui est ensuite précipité par un excès d'ammoniaque. On pèse ou bien on titre l'oxyde ferrique qui a été recueilli sur un filtre. Le filtrat contient Zn, CaO, MgO, etc., qui existent le plus souvent en quantités négligeables.

1236. Silice, etc. — Fondre le résidu insoluble R'', avec 8 fois son poids de carbonates alcalins. Reprendre par l'eau et l'acide chlorhydrique, évaporer à sec pour insolubiliser la silice. Ajouter 20 centimètres cubes d'HCl et 50 centimètres cubes d'eau chaude, filtrer la silice que l'on lave, sèche, calcine et pèse. On peut vérifier sa pureté par volatilisation avec l'acide fluorhydrique et quelques gouttes d'acide sulfurique.

1237. Acide titanique. — Si le minerai contient de l'acide titanique celui-ci se retrouve en majeure partie dans la liqueur dont on a éliminé

la silice ; on fait bouillir ce filtrat pour chasser l'hydrogène sulfuré et on ajoute un excès d'ammoniaque, on précipite ainsi l'oxyde de fer et l'alumine qui accompagnaient la silice dans la gangue, ainsi que l'acide titanique.

On filtre, calcine et pèse ce précipité que l'on fond ensuite avec du bisulfate de potasse. L'acide titanique passe dans la liqueur. On le précipite, après neutralisation, par une ébullition prolongée. Le fer et l'alumine restent dans la liqueur où ils sont dosés par les moyens ordinaires ainsi que la chaux et la magnésie qui pourraient exister.

1238. Soufre. — On fond 5 grammes de minerai mélangé à 5 grammes de nitre dans une capsule de porcelaine sur un brûleur Bunsen, on maintient la masse en fusion pendant quinze minutes, puis on reprend par l'eau et on détermine le soufre dans la solution filtrée comme s'il s'agissait d'une pyrite.

1239. Arsenic. — Prendre 5 grammes de minerai que l'on attaque par l'acide nitrique ; évaporer, diluer, ajouter de l'ammoniaque et faire passer un courant d'hydrogène sulfuré et filtrer. Au filtrat on ajoute de la *mixture magnésienne* pour précipiter l'arsenic, etc.

1240. Exemple d'analyse d'un étain noir impur (par BERINGER).

Acide tungstique.	1,8
Acide stannique.	79,0
Silice.	2,6
Acide titanique	0,8
Oxyde de cuivre.	0,9
Oxyde ferrique	13,4
Soufre	0,4
Arsenic.	0,3
	<hr/>
	99,2

2° Etain sulfuré, ou stannique.

1241. (A). Prendre 2^{gr},5 de minerai en poudre que l'on attaque par l'eau régale ou par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse. Lorsque l'attaque est terminée, on étend et on chauffe pour chasser l'excès de chlore. Le résidu est reçu sur un filtre taré, desséché à 60°C. et pesé. On obtient ainsi la gangue plus une portion de soufre. On calcine et on pèse de nouveau. La différence représente le soufre présent.

(B). La liqueur filtrée a été recueillie dans un ballon de 250 centimètres cubes ; on parfait le volume et on prend :

a. 100 centimètres cubes dans lesquels on dose l'acide sulfurique par le chlorure de baryum; on obtient ainsi la deuxième portion du soufre, ce qui permet de calculer le soufre total.

b. 100 centimètres cubes dans lesquels on dose les métaux par les moyens ordinaires : précipitation par l'hydrogène sulfuré, traitement par le sulfhydrate d'ammoniaque, etc.

MARCHÉ DES MINÉRAIS D'ÉTAIN

(d'après M. Paul E. Chalon.)

1242. Les minerais sont vendus après enrichissement mécanique. Ils renferment presque toujours des impuretés : pyrites de fer et de cuivre, arsenic, etc. On déduit :

1° Pour les impuretés, 0,2 à 0,5 unité ;

2° Pour pertes au traitement, de 6 à 12 p. 100 à partir de la teneur de 60 p. 100.

Il faut compter comme réduction par suite des pertes et impuretés :

Pour teneurs de 70 p. 100 et au-dessous . . .	3,57	p. 100.	
— 65 — — . . .	8,42	—	
— 62 — — . . .	10,46	—	
— 60 — — . . .	12,50	—	

Les frais de fusion sont très variables.

A Singapour, où l'on fond les minerais de Sumatra, on les calcule de la manière suivante :

£ 5 par tonne de minerai pour teneurs de 70 p. 100 et au-dessus.			
£ 5, 17 s, 6 d. — — 65 — —			
£ 6, 14 s, 6 d. — — 60 — —			

PRODUITS FINIS, PRODUITS INTERMÉDIAIRES, ALLIAGES, SCORIES

Analyse de l'étain marchand.

1243. *Plomb, fer, manganèse, zinc.* — Attaquer dans une fiole en forme de poire de 750 centimètres cubes, 10 grammes de métal par l'eau régale faible (10 centimètres cubes d'acide azotique et 80 centimètres cubes acide chlorhydrique), après complète dissolution ajouter de la soude jusqu'à neutralisation et ensuite un excès de polysulfure de sodium.

Chauffer au bain-marie pendant deux heures, de manière à rassembler les sulfures insolubles; laisser déposer douze heures, filtrer sur filtre sans plis, laver à l'eau chaude chargée de sulfure de sodium.

Percer le filtre et faire tomber les sulfures dans un vase de bohème, au moyen d'un jet de pissette; laver le filtre, avec 20 centimètres cubes d'acide azotique bouillant et 3 fois à l'eau chaude. Chauffer jusqu'à dissolution des sulfures dans l'acide azotique et ajouter 10 centimètres cubes d'acide sulfurique à 50 p. 100, évaporer à fumées blanches. Reprendre par l'eau, chauffer de manière à dissoudre les sulfates solubles, laisser refroidir, filtrer le sulfate de plomb qui est lavé à l'eau froide additionnée de 5 p. 100 d'acide sulfurique. Dissoudre sur filtre le sulfate de plomb par l'acétate d'ammoniaque chaud en recueillant la liqueur dans une fiole de 250 centimètres cubes, précipiter le plomb par le bichromate de potasse, laisser déposer six heures, filtrer sur filtres tarés, sécher à 100° et peser.



La liqueur séparée du sulfate de plomb est additionnée, après neutralisation, de 3 centimètres cubes d'acide chlorhydrique par 100 centimètres cubes et soumise à un courant lent d'hydrogène sulfuré pour séparer l'étain entraîné ainsi que le cuivre qui n'a pas été dissous par le sulfure de sodium.

Après avoir laissé déposer douze heures, filtrer, laver à l'eau chlorhydrique (3 p. 100) chargée d'hydrogène sulfuré, porter le liquide à l'ébullition pour chasser l'hydrogène sulfuré, laisser refroidir, ajouter 2 à 3 centimètres cubes de brome et précipiter par l'ammoniaque en excès. Recueillir les oxydes de fer et de manganèse sur un filtre sans cendres, laver à l'eau bouillante, sécher et calciner.

Le manganèse est séparé du fer par les moyens habituels et les deux métaux dosés séparément.

La liqueur de filtration est additionnée de 4 à 5 centimètres cubes de sulfure de sodium et après avoir laissé déposer deux heures, s'il s'est formé un précipité de sulfure de zinc, ce dernier est recueilli et dosé.

1244. Arsenic, antimoine, cuivre. — Attaquer, dans une fiole en forme de poire de 1 litre, 10 grammes d'étain par l'eau régale (30 centimètres cubes acide azotique et 60 centimètres cubes acide chlorhydrique). Après avoir chassé l'acide azotique, rendre légèrement alcalin par la soude et ajouter 50 grammes d'acide oxalique, porter le volume à 750 centimètres cubes environ, chauffer à l'ébullition et faire passer pendant deux heures

un courant d'hydrogène sulfuré dans le liquide maintenu chaud par un bain-marie.

Les sulfures formés étant rassemblés, filtrer, laver à l'eau chaude chargée d'hydrogène sulfuré et d'acide oxalique.

• Le précipité est mis à digérer dans une solution chaude de soude (10 centimètres cubes) de manière à dissoudre les sulfures d'arsenic, d'antimoine et le peu de sulfure d'étain entraîné. Opérer avec soin cette dissolution en employant le moins possible de soude, de manière à ne pas dissoudre le sulfure de cuivre : Le précipité est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, séché, calciné et le cuivre est titré par l'hyposulfite de soude ou colométriquement s'il est en très faible quantité.

La solution de soude est rendue fortement acide par 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et le sulfure d'arsenic est recueilli sur filtres tarés, lavé à l'eau chlorhydrique, à l'alcool, à l'éther, au sulfure de carbone, de nouveau à l'éther, les filtres sont séchés à 100° et pesés

$$\text{As}^2 \text{S}^3 \times 0,61 = \text{As}$$

Si le sulfure d'arsenic était abondant on pourrait le redissoudre par la potasse, peroxyder par le brome, évaporer à très faible volume et précipiter par la mixture magnésienne en liqueur très concentrée.

Le liquide très acide séparé du sulfure d'arsenic est neutralisé par la soude, acidifié par 10 grammes d'acide oxalique, porté à l'ébullition et l'antimoine séparé de l'étain par l'hydrogène sulfuré à chaud.

1245. Soufre. — Attaquer 10 grammes d'étain par 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort en faisant passer les gaz qui se dégagent dans deux flacons de Durand, renfermant chacun 100 centimètres cubes d'acétate de zinc. L'attaque se fait à chaud et demande trois à quatre heures. Il est indispensable de mettre plusieurs flacons à acétate de zinc, le contenu du premier devenant très acide par l'acide chlorhydrique entraîné : le sulfure de zinc se forme dans le deuxième, un flacon témoin placé à la suite montre que tout l'hydrogène sulfuré est bien absorbé. Le sulfure de zinc est titré par l'iode et l'hyposulfite de soude comme pour les aciers.

1246. Phosphore. — Attaquer 1^{er},250 de métal par l'eau régale (10 centimètres cubes d'acide azotique et 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique) évaporer, reprendre par 10 centimètres cubes acide chlorhydrique au demi, verser dans un ballon jaugé de 250 centimètres cubes

et faire passer l'hydrogène sulfuré jusqu'à précipitation complète de l'étain, compléter le volume à 250 centimètres cubes, filtrer et prendre 200 centimètres cubes = 1 gramme. Chauffer pour chasser l'hydrogène sulfuré, ajouter 10 centimètres cubes d'acide azotique, évaporer à 15 centimètres cubes, neutraliser par l'ammoniaque, acidifier légèrement par l'acide azotique et verser dans une fiole poire contenant 40 centimètres cubes de liqueur molybdique portée à 60° C; laisser déposer deux heures à 40° C, filtrer sur filtres tarés, sécher et peser.

1247. Tungstène. Oxyde d'étain. — Mettre à digérer à froid, 25 grammes d'étain dans un ballon de 1 litre avec un poids de perchlorure de fer correspondant à 40 grammes de fer métal, le perchlorure étant aussi peu acide que possible. Agiter fréquemment pendant vingt-quatre heures; quand tout l'étain est en dissolution et qu'il ne reste plus qu'une poudre noire très dense, décantier, filtrer sur un petit filtre sans cendres, laver à l'eau chaude légèrement chlorhydrique jusqu'à ce qu'il ne reste plus de fer, sécher, calciner et peser.

Le précipité obtenu est fondu dans un creuset de platine avec 1 gramme de carbonate de soude auquel on a ajouté 0,100 gramme de de nitre, reprendre par l'eau chaude dans une capsule de porcelaine de 10 centimètre cubes de diamètre parfaitement vernie. Acidifier par l'acide chlorhydrique, évaporer à sec. Reprendre par 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique au demi, filtrer et laver à l'eau chaude chlorhydrique.

Le précipité est dissous dans l'ammoniaque; en recevant la liqueur dans une capsule tarée, la solution de tungstate d'ammoniaque est évaporée à sec, calcinée de manière à donner de l'acide tungstique qui est pesé.

La liqueur séparée de l'acide tungstique est traitée par l'hydrogène sulfuré pour précipiter l'étain qui est recueilli et purifié s'il y a lieu.

Exemple d'analyse,

Plomb	néant	}	<i>Report.</i>	1,007
Cuivre	0,012		Manganèse	néant
Fer	0,58		Zinc	néant
Arsenic.	traces		Oxyde d'étain	0,040
Antimoine	traces		Phosphore	0,010
Soufre	0,015		Étain par différence.	98,943
Tungstène	<u>0,40</u>			
<i>A reporter.</i>	1,007			Total

La méthode décrite ci-dessus est le résumé et la résultante de plusieurs autres méthodes qui ont été modifiées de manière à pouvoir opérer simultanément sur plusieurs attaques et réduire ainsi à trois ou quatre jours la durée d'une analyse d'étain marchand.

1248. Nota. — L'oxyde d'étain peut être dosé avec plus de précision par la variante suivante : La poudre constituée par les impuretés de l'étain est réduite au rouge dans un courant d'hydrogène, traitée par l'acide chlorhydrique fort et filtrée. L'étain est précipité dans la liqueur par un courant d'hydrogène sulfuré.

En opérant de la sorte, on évite l'évaporation à sec et les pertes possibles de chlorure d'étain.

Alliages.

1249. Avant-propos. — L'étain rentre dans un très grand nombre d'alliages dont les plus importants seront cités au chapitre xx. Pour beaucoup d'entre eux il constitue le métal dominant. Fréquemment, l'étain se trouve allié à l'antimoine. Comme la séparation de ces deux métaux présente quelque difficulté nous insisterons tout particulièrement sur cette question, en étendant cet examen à la séparation de l'arsenic qui accompagne presque toujours les deux premiers métaux.

SÉPARATION DE L'ANTIMOINE ET DE L'ÉTAIN

1250. 1° Fusion avec la soude. — Les deux métaux sont oxydés, on calcine le résidu d'oxydes et on le pèse. Puis on le fond au creuset d'argent avec un grand excès de soude caustique. On reprend la masse refroidie par l'eau qui doit tout dissoudre et on ajoute à la solution le tiers de son volume d'alcool fort qui détermine la précipitation de l'antimoniade de soude qui est séparé par filtration. On peut le recevoir sur un double filtre taré ou mieux encore le redissoudre dans l'acide chlorhydrique, ajouter de l'acide tartrique et précipiter l'antimoine par l'hydrogène sulfuré, etc. La liqueur alcoolique contenant l'étain est portée à l'ébullition pour chasser l'alcool, puis on acidifie avec l'acide sulfurique dilué et on fait passer un courant de H²S, etc.

1251. 2° Précipitation de l'antimoine par l'étain. — Si les deux corps à séparer sont à l'état métallique on les dissout dans l'acide chlorhydrique et on précipite l'antimoine au moyen d'une baguette d'étain, comme il a été dit plusieurs fois déjà.

Si les deux métaux sont à l'état d'oxydes stannique et antimonique, ce qui est un cas fort fréquent, on peut opérer de la façon suivante, d'après M. MENGIN.

Les deux oxydes sont calcinés et pesés. On les place ensuite dans un verre de Bohême avec une plaquette d'étain pur, de l'eau et de l'acide chlorhydrique. L'antimoine commence aussitôt à se réduire et l'acide stannique est transformé en chlorure. Porter au bain de sable pour activer l'opération et agiter de temps en temps. Il faut environ trois heures pour effectuer la précipitation complète de l'antimoine et la dissolution complète de l'acide stannique. L'antimoine se dépose bien, on le recueille sur un double filtre taré. On lave à l'eau, puis à l'alcool, on sèche et on pèse l'antimoine métallique qui ne s'oxyde pas sensiblement. Connaissant la teneur d'antimoine, on obtient celle de l'acide antimonique correspondant en multipliant par 1,262. On retranche le produit du poids des deux oxydes et on obtient celui de l'acide stannique.

SÉPARATION DE L'ANTIMOINE, DE L'ÉTAIN ET DE L'ARSENIC

1252. Méthode de M. Clarc. — Les trois métaux existant à l'état de sulfures on introduit le mélange dans un petit alambic de verre (voir (fig. 133) on y ajoute 1 partie FeCl_3 et 5 parties HCl , puis on distille jusqu'à réduction du volume à $1/4$; on rajoute de l'acide chlorhydrique et on répète la distillation. Tout l'arsenic distille et se dégage sous forme de chlorure. L'antimoine et l'étain restent dans l'alambic. Pour séparer ces deux métaux on élimine par filtration le soufre qui s'est déposé et on ajoute à la solution 20 parties d'acide oxalique pour 1 partie de sulfure. On étend avec de l'eau chaude et on fait passer un courant de H_2S . *L'antimoine seul est précipité.* On filtre pour séparer le sulfure orangé et dans le filtrat on rend l'étain précipitable en détruisant l'acide oxalique avec du permanganate que l'on ajoute jusqu'à formation d'oxyde manganique; on détruit ce dernier par addition de FeCl_2 ou FeSO_4 . Puis on fait passer H_2S , etc.

1253. Méthode de M. Carnot — La méthode de séparation de l'antimoine et de l'étain, proposée par M. CARNOT, est fondée sur les réactions des oxalates et des hyposulfites.

L'addition d'oxalate d'ammoniaque en suffisante quantité dans une solution chlorhydrique de l'un ou de l'autre des deux métaux permet d'y ajouter de l'eau ou de l'ammoniaque jusqu'à ce que l'acidité soit

faible sans qu'il se produise de précipité. L'hydrogène sulfuré peut alors donner (surtout si la solution est chaude et si elle contient une assez forte proportion d'acide libre) :

Avec les sels d'antimoine : un sulfure rouge orangé;

Avec les sels stanniques : un précipité jaunâtre *plus ou moins incomplet*;

Avec les sels stanneux : un protosulfure noir (précipitation complète).

L'hyposulfite de soude ne *produit dans les solutions oxaliques chaudes aucune précipitation d'étain*; il peut au contraire précipiter entièrement l'antimoine en formant d'abord un trouble jaune, puis un dépôt orangé qui passe successivement, par l'ébullition, au rouge vermillon et au rouge cinabre. Ce dépôt est de l'oxysulfure d'antimoine Sb^2OS^2 mêlé de soufre libre.

Le procédé de séparation des deux métaux établi d'après ces dernières observations consiste à verser dans leur dissolution chlorhydrique, rendue oxalique par addition d'oxalate d'ammoniaque et très nettement acide, une suffisante quantité d'hyposulfite de soude en solution concentrée (10 parties environ de sel cristallisé pour 1 partie d'antimoine) chauffer à 100° et ajouter de l'acide chlorhydrique étendu d'eau, en répétant cette addition jusqu'à ce que le trouble formé cesse d'être coloré en jaune. Le précipité provoqué par les additions antérieures se rassemble très rapidement laissant la liqueur absolument transparente; il est donc très facile de voir si le trouble produit par une nouvelle addition est d'un blanc pur ou s'il se trouve coloré en jaune. Lorsque l'addition d'acide et celle d'hyposulfite ne produisent plus qu'un trouble blanc, la séparation est faite; tout l'antimoine est réuni dans le précipité, tout l'étain est dans la dissolution.

Après les avoir isolés par décantation, on peut convertir l'oxysulfure d'antimoine en antimoniante d'oxyde Sb^2O^3 , ou bien on peut doser le métal volumétriquement.

L'étain est ensuite précipité à l'état de bisulfure en ajoutant dans la dissolution, encore chaude, de l'ammoniaque, du sulfhydrate, puis de l'acide acétique jusqu'à décomposition du sulfosel. Le sulfure est alors converti en oxyde stannique pour la pesée. La séparation par cette méthode est *tout à fait complète*.

1254. *Nota.* — La présence de l'arsenic n'empêche pas d'effectuer la séparation de l'antimoine et de l'étain par cette méthode; mais si l'on n'y prenait garde, il pourrait se trouver partagé entre le précipité et la dissolution. On évite cette difficulté en ajoutant à l'avance dans la solution oxalique de l'acide

sulfureux ou du bisulfite de soude afin d'empêcher toute précipitation de sulfure d'arsenic.

Le premier précipité formé ne renferme donc que de l'antimoine. La dissolution est additionnée d'acide chlorhydrique et soumise à un courant d'hydrogène sulfuré qui détermine la précipitation totale de l'arsenic. Enfin l'étain, resté seul dans la dissolution, est dosé comme dans le cas précédent.

Produits intermédiaires et scories.

Analyse de Speiss dit (Tête dure)

1255. Ce speiss se produit pendant le traitement du minerai. C'est un arséniure de fer contenant de l'étain. On le trouve sous forme de bouillons dans la masse de laitier. Quand on examine le speiss, on sépare aussi bien que possible les grains métalliques de la matière pulvérisée et on fait porter l'analyse sur une prise faite au *pro rata* de chaque sorte de matière.

1256. Étain et cuivre. — Opérer sur 1 gramme, ajouter 10 centimètres cubes d'eau régale. Faire bouillir doucement pour dissoudre et chasser AzO^{II} . Étendre à 100 centimètres cubes et faire passer H^2S . Filtrer laver et faire tomber de nouveau le sulfure dans le gobelet où l'attaque a été faite et traiter par Na^2S . Filtrer, pour recueillir le *sulfure de cuivre* qui est grillé et pesé. $\text{CuO} \times 0,7983 = \text{Cu}$.

Le sulfure alcalin du filtrat contient l'étain et l'arsenic, on acidifie avec 20 centimètres cubes HCl et on évapore à 20°C ; le sulfure d'arsenic ne se dissout pas. On filtre et on conserve le sulfure d'arsenic. Quant à la liqueur chlorhydrique contenant l'étain, on y plonge une lame de zinc qui précipite l'étain. Ce dernier est aggloméré en une éponge, séparé, lavé et attaqué par l'acide nitrique qui le transforme en *acide stannique*.

1257. Fer. — Le filtrat des sulfures précipités par l'hydrogène sulfuré est porté à l'ébullition pour chasser H^2S , puis on ajoute AzO^{III} pour peroxyder le fer; en neutralisant la liqueur et en ajoutant ensuite un excès d'acétate d'ammoniaque on précipite le fer sous forme d'acétate basique, à l'ébullition. Le précipité ferrique est redissous dans l'acide sulfurique étendu et titré pour fer par le caméléon après réduction par le zinc¹.

¹ D'après MM. BERINGER.

1258. Cobalt. — La liqueur acétique rose séparée, par filtration, du sel ferrique est rendue ammoniacale et on y fait passer un courant de H^2S qui précipite Ni, CO, Zn, Mn.

Les sulfures sont filtrés, calcinés et dissous dans très peu d'acide chlorhydrique, puis on ajoute un excès d'acide nitrique et on étend avec 10 à 20 centimètres cubes d'eau; on neutralise avec la potasse et on ajoute ensuite un léger excès d'acide acétique, puis du nitrite potassique et on sépare ainsi le *cobalt*; le filtrat est décomposé par l'acide chlorhydrique; on rend ammoniacal et on y recherche Ni, Mn, Zn.

1259. Nota. — Le sulfure d'arsenic séparé comme il a été dit plus haut peut contenir un peu d'étain; pour s'en assurer on traite la substance par 10 centimètres cubes d'acide nitrique et on évapore à sec. On reprend, et on obtient de l'arséniate d'étain $2SnO^2$. As^2O^3 insoluble qui est filtré, calciné et pesé. Ce composé renferme 44,53 p. 100 Sn. On ajoute la teneur d'étain trouvée de la sorte au résultat principal.

1260. Arsenic — Opérer sur une prise spéciale. Traiter par l'acide nitrique ajouter ensuite HCl et chauffer à douce température sans faire bouillir. On étend et on ajoute un excès d'ammoniaque et de sulfhydrate d'ammoniaque; laisser digérer à chaud pendant une demi-heure et filtrer. La liqueur est additionnée de mixture magnésienne, etc.

1261. Soufre. — Fondre 2 ou 3 grammes de matière avec 5 grammes de nitre dans une capsule de porcelaine et maintenir en fusion pendant dix ou quinze minutes, reprendre par l'eau, filtrer et doser l'acide sulfurique dans la liqueur filtrée qui est acidifiée avec HCl et évaporée à sec; on reprend par un peu d'acide chlorhydrique et on filtre pour séparer la silice. Dans la liqueur claire on précipite l'acide sulfurique par $BaCl^2$ et on recueille $BaSO^4$ qui est pesé.

1262. Exemple d'analyse d'un speiss, dit *tête dure*, par M. BERINGER.

S	3,00
As.	27,10
Sn	22,20
Cu	1,64
Fe.	43,20
Co	2,60
	99,74

Analyse des laitiers ou scorles d'étain¹.

1263. Avant-propos. — On appelle laitier ou scorie d'étain la masse

¹ D'après MM. BERINGER.

agglomérée, mais non fondue, qui recouvre le bain de métal. Elle contient des fragments d'antracite non brûlé aggloméré par des fragments de laitier contenant des grains d'étain ; on ne fait pas souvent l'examen du laitier. La scorie bien fondue forme un verre noir qui est un silicate de fer, d'alumine et de chaux contenant de 3 à 7 p. 100 d'étain.

Lorsque le laitier est parfaitement porphyrisé il est généralement attaquant par HCl.

1264. Dosage de l'étain seul. — Prendre 2 grammes de laitier, attaquer avec 20 centimètres cubes HCl et faire bouillir, ajouter 1 centimètre cube d'acide nitrique et laisser déposer pendant quinze minutes, puis diluer, filtrer et laver.

Faire passer un courant de H_2S , filtrer le précipité de sulfures qui est desséché, calciner pour brûler le soufre, puis chauffer avec du carbonate d'ammoniaque. On obtient SnO_2 que l'on pèse.

ANALYSE COMPLÈTE

1265. Acide tungstique et silice. — Prendre 2 grammes de laitier porphyrisé, ajouter 20 centimètres cubes HCl, agiter pour favoriser l'attaque et évaporer à sec. Si le laitier contient de l'acide tungstique, ce qui est généralement le cas, la matière évaporée sera bleue.

Reprendre par 20 centimètres cubes HCl, ajouter 1 centimètre cube AzO^{III} et réduire de moitié le volume de la liqueur, par évaporation. Diluer avec de l'eau et filtrer. Le résidu est lavé avec de l'acide chlorhydrique dilué, il contient de l'acide tungstique. On sépare ce dernier en faisant digérer le résidu avec 5 ou 10 centimètres cubes de solution saturée et froide de carbonate d'ammoniaque. Le liquide ammoniacal évaporé et pesé fournit WO_3 .

Le résidu calciné donne la *silice* (avec parfois un peu de cassitérite).

Le filtrat chlorhydrique est soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré et traité comme dans le cas du dosage de l'étain seul.

Après séparation du sulfure d'étain la liqueur filtrée est portée à l'ébullition pour chasser l'hydrogène sulfuré ; on peroxyde au moyen de l'acide nitrique et on fait tomber la liqueur dans un ballon jaugé de 200 centimètres cubes et on complète le volume jusqu'au trait de jauge.

1266. Fe_2O_3 et Al_2O_3 . — On prélève 100 centimètres cubes de liqueur, correspondant à 1 gramme de laitier et on applique la méthode des acétates, de manière à obtenir un précipité qui contient le fer et l'alu-

mine (conserver le filtrat) et que l'on redissout dans l'acide chlorhydrique. On reprécipite par l'ammoniaque et on dose $\text{Fe}^{2}\text{O}^3 + \text{Al}^{2}\text{O}^3$.

1267. Le mélange d'oxydes est redissous pour doser Fe, ce qui permet de calculer Al^{2}O^3 .

1268. *Oxydes de zinc et de manganèse.* — Dans le filtrat des acétates, on ajoute AzH^4O et on fait passer H^2S qui précipite Zn et Mn ; le mélange de sulfures est recueilli et on dose Mn et Zn par les procédés connus.

1269. *CaO et MgO.* — Dans la liqueur dont on a séparé le manganèse et le zinc par l'hydrogène sulfuré on ajoute de l'oxalate d'ammoniaque pour précipiter la chaux ; puis on recherche la magnésie dans la liqueur dont on a éliminé la chaux.

1270. *Soude et potasse.* — Les alcalis seront dosés dans les 100 centimètres cubes de liquide restant : à cet effet on rend la liqueur ammoniacale et on fait passer H^2S , on ajoute ensuite de l'oxalate d'ammoniaque et on filtre ; le résidu est rejeté. Quant à la liqueur, elle est évaporée à sec et chauffée au rouge naissant ; la masse qui contient de la magnésie et des chlorures et carbonates alcalins est reprise par l'eau et filtrée.

Le filtrat additionné de quelques gouttes de HCl est évaporé à sec, calciné légèrement et pesé. C'est un mélange de $\text{KCl} + \text{NaCl}$. On dosera séparément K et Na, s'il y a lieu, par les procédés indiqués déjà. (Voir *Matériaux réfractaires.*)

1271. *Exemple d'analyse par MM. BERINGER.*

Acide tungstique.	3,1
Silice.	39,4
Oxyde stanneux	8,1
Oxyde ferreux.	26,2
Alumine	14,8
Oxyde de manganèse.	traces
Chaux	7,9
Magnésie	0,5
Alcalis (comptés comme soude)	1,7
	<hr/>
	99,9

ANNEXE I

1272. *Dosage de l'étain dans le fer-blanc.* — Il est parfois utile de déterminer la proportion d'étain qui recouvre les feuilles de fer ou d'acier doux désignées sous le nom de *fer-blanc*.

1273. Principe. — Séparer l'étain sous forme de sulfure que l'on transforme en oxyde et que l'on pèse sous ce dernier état.

1274. Mode opératoire. — On prend 5 grammes de fer-blanc, coupé en petits morceaux, que l'on introduit dans un petit ballon fermé par un bouchon de liège muni d'un tube de verre qui porte une valve de Bunsen afin d'opérer la dissolution à l'abri de l'air pour que le fer ne soit pas peroxydé et que, lors du passage subséquent du courant d'hydrogène sulfuré, il ne se produise pas un précipité de soufre trop abondant.

On traite par 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique au demi et lorsque la dissolution du fer-blanc est achevée on étend avec de l'eau et on fait passer le courant de H²S.

Le sulfure d'étain formé est recueilli sur un filtre, lavé soigneusement et traité par l'acide chlorhydrique bromé; on ajoute ensuite un excès d'azotate d'ammoniaque pour précipiter le bioxyde d'étain hydraté qui est filtré, lavé, séché, calciné et pesé.

1275. Nota. — *a.* Connaissant le rapport, en poids, de l'étain et du fer, on pourra calculer la quantité d'étain qui existe par mètre carré de tôle étamée.

1276. — *b.* La proportion d'étain, dans le fer-blanc, est d'environ 2 à 3 p. 100, en poids,

ANNEXE II

Analyse de quelques produits spéciaux.

PHOSPHURE ET ARSÉNIURE D'ÉTAIN¹

1277. Avant-propos. — Ces composés sont employés pour la fabrication du *bronze phosphoreux* et du *bronze arsénieux*.

Le *phosphure d'étain* se présente sous forme de poudre cristalline soluble dans l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène phosphoré qui s'enflamme par l'addition d'une goutte ou deux d'acide nitrique. Il est oxydé par l'acide nitrique avec production de phosphate d'étain en poudre blanche.

L'*arséniure d'étain* ressemble beaucoup au phosphure. Il est seulement d'un gris plus terne.

ANALYSE DU PHOSPHURE D'ÉTAIN

1278. Ce composé renferme uniquement du phosphore et de l'étain.

¹ D'après MM. BERINGER.

On pourra y doser l'un des éléments par l'une des méthodes ci-dessous et calculer le second par différence.

1279. Première méthode (par oxydation). — Opérer sur 1 gramme de matière que l'on place dans une capsule de porcelaine tarée; on attaque avec 10 centimètres cubes d'acide nitrique et 3 ou 4 centimètres cubes d'eau, et on chauffe doucement au bain-marie. Quand l'oxydation est achevée on évapore à sec, puis on calcine assez fortement au four à moufle et on pèse le mélange d'oxyde d'étain et de phosphate d'étain. On appellera P le poids obtenu.

Or, on sait que 1 d'étain en s'oxydant fournit 1,271 de $\text{SnO}^2(\alpha)$.

— 1 de Ph — 2,290 de $\text{Ph}^2\text{O}^3(\beta)$.

Si l'on désigne par x l'étain existant dans 1 gramme de matière et par y le phosphore, on aura pour ce dernier :

$$y = \frac{P - \alpha}{\beta - \alpha}$$

Cette formule montre, en remplaçant les lettres par leur valeur, que lorsque l'on opère sur 1 gramme de matière, 1 milligramme d'excédent de poids des oxydes au-dessus de 1,271 correspond à 0,098 p. 100 de phosphore.

1280. Exemple. — Opéré sur 1 gramme de matière, obtenu 1^{er},341 = P de $\text{SnO}^2 + \text{Ph}^2\text{O}^3$; on aura :

a. D'après la formule : $\text{Ph} = \frac{1,341 - 1,271}{2,290 - 1,271} = 0,0687 = 6,87 \text{ p. } 100 \text{ Ph.}$

b. Par le coefficient, on a : $1,341 - 1,271 = 70 \times 0,098 = 6,86 \text{ p. } 100 \text{ Ph.}$
On obtiendra Sn par différence, et on aura :

Phosphure d'étain : Sn	93,13
Ph	6,87
	100,00

1281. Deuxième méthode (par séparation du phosphore). — On opère sur 1 gramme de matière que l'on traite par 15 centimètres cubes d'eau régale. On fait bouillir jusqu'à dissolution complète; on étend avec de l'eau et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite l'étain. La liqueur filtrée est rendue ammoniacale et additionnée de mixture magnésienne. On recueille le phosphate ammoniac-magnésien qui est calciné de manière à obtenir du pyrophosphate de magnésie que l'on pèse, ou bien mis en solution acétique dans laquelle on dose le phosphore par la liqueur titrée d'urane.

ANALYSE DE L'ARSÉNIURE D'ÉTAIN

1282. Ce composé ne renferme que de l'étain et de l'arsenic ; on en fait l'analyse exactement de la même façon que pour le phosphore.

1283. *Première méthode.* — Oxyder 1 gramme de l'alliage par l'acide nitrique, évaporer, calciner et peser le mélange d'acide stannique et d'arséniate d'étain.

Le calcul est fait de la même manière que pour le phosphore.

1 gramme d'étain en s'oxydant fournit 1^{sr},271 de SnO² (α')
 — d'arsenic — 1^{sr},553 de As²O³ (β')

on aura donc, en appelant x' l'étain existant dans 1 gramme de matière et y' l'arsenic combiné à l'étain :

$$y' = \frac{P - \alpha'}{\beta' - \alpha'}$$

En remplaçant les lettres par leur valeur, on voit que 1 milligramme d'excédent de poids au-dessus de 1,271 correspond à 0,38 As¹ quand on opère sur 1 gramme de matière.

1284. *Deuxième méthode par précipitation de l'arsenic.* — Opérer sur 1 gramme de l'alliage que l'on dissout dans 15 centimètres cubes d'eau régale ; on dilue avec de l'eau et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré ; puis on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité de sulfure soit redissous. A ce moment on ajoute de la mixture magnésienne pour précipiter l'arsenic sous forme d'arséniate ammoniaco-magnésien qui est traité comme il a été dit ci-dessus pour le phosphate ammoniaco-magnésien.

<i>Exemple.</i> Étain	96,8
Arsenic	3,2
	100,0

¹ Par suite de la valeur élevée du poids atomique de l'arsenic, la méthode de dosage par le calcul n'est pas très sensible.

CHAPITRE XI

FER, ACIER ET FONTE

SOMMAIRE

Dosage du fer.

Minerais : Nomenclature : Analyse : *Principaux éléments dosés séparément* : Fer. — Manganèse. — Chrome. — Tungstène. — Résidu insoluble. — Silice. — Soufre. — Phosphore. — Arsenic. — Cuivre.

Analyse complète des minerais de fers purs et impurs.

Éléments secondaires dosés séparément : Antimoine. — Vanadium. — Titane. — Nickel. — Cobalt. — Chrome. — Alcalis.

Interprétation des résultats. — Marché des minerais.

Fondants : Castine et chaux.

Produits finis : Avant-propos. — Dosage de : Fer. — Carbone. — Manganèse. — Soufre. — Phosphore. — Silicium. — Cuivre. — Arsenic. — Antimoine. — Etain. — Aluminium. — Chrome. — Nickel. — Cobalt. — Tungstène. — Molybdène. — Titane. — Vanadium. — Oxydes, scories et laitiers interposés. — Magnésium. — Calcium. — Métaux alcalins. — Azote. — Bore. — Argent. — Or.

Examen des produits commerciaux. — Détermination simultanée de plusieurs éléments. — Exemples d'analyses.

Sous-produits : Laitiers. Scories. — Exemples d'analyses.

Pyrites de fer : Dosage de soufre. — Gangue. — Cuivre. — Arsenic. — Analyse complète.

1286. Dosage du fer. — Ce dosage peut être effectué.

a. Gravimétriquement, à l'état d'oxyde de fer $Fe^2 O^3$.

b. Volumétriquement par le permanganate de potasse et le chlorure stanneux.

c. Electrolytiquement; on pèse le fer métallique déposé.

d. Colorimétriquement au moyen du sulfocyanure de potassium.

On trouvera dans les pages suivantes l'application de ces divers procédés.

MINERAIS

1287. *Dénomination des principaux minerais de fer.*

1° Peroxydes Fe ² O ³	}	Cristallisés	{ Fer oligiste. Fer spéculaire.		
		Amorphes	{ Oxyde rouge. Hématite rouge. Limonite.		
		Hydratés	{ Fer oolithique. Hématite brune. Fer hydraté. OEtites.		
2° Fer magnétique ou oxydulé Fe ³ O ⁴	}		{ Fer oxydé magnétique. Fer oxydulé. Magnétite. Fer octaédrique.		
		3° Carbonates FeCO ³	}	Cristallisés	{ Sidérose. Fer spathique. Mine d'acier.
				Amorphes	{ Fer des houillères. Fer carbonaté lithoïde. Scories de puddlage.
4° Minerais artificiels			{ — de réchauffage. Pyrites grillées.		

Analyse des minerais.

1288. *Avant-propos.* — Souvent, le chimiste chargé d'analyser un minerais en connaît la nature et la composition approximative. S'il ne possède aucun renseignement, il devra commencer par l'analyse qualitative de ce minerais ou tout au moins devra-t-il constater la présence ou l'absence de certains éléments importants. Nous n'insisterons pas sur ce sujet, car il est admis que les chimistes auxquels s'adresse le présent travail savent mener à bonne fin la recherche qualitative des corps que l'on peut rencontrer dans les minerais.

D'ailleurs, pour le dosage de certains éléments, la présence ou l'absence de divers autres corps ne présente aucune importance et, dans d'autres cas, la suite des opérations met forcément l'opérateur sur la piste de quelques-uns des éléments qu'il aurait pu rechercher par un essai spécial¹.

¹ C'est ainsi, par exemple, que la couleur verte qui se manifeste quand on fond

On examinera d'abord les méthodes qui nous paraissent les meilleures (c'est-à-dire celles qui sont à la fois les plus simples et les plus exactes) pour doser isolément les principaux éléments des minerais. Ensuite, nous indiquerons la marche à suivre pour déterminer la composition centésimale des minerais.

1289. Dosage du fer. — Considérations générales. — Détermination très importante qui se faisait autrefois par la voie sèche ou par les procédés gravimétriques. Actuellement, on emploie presque exclusivement les méthodes volumétriques au moyen desquelles on obtient rapidement des résultats très précis.

1290. Procédés gravimétriques. — Le fer est dosé sous forme de peroxyde Fe^2O^3 obtenu par la précipitation de la liqueur ferrique au moyen de l'ammoniaque. — L'oxyde de fer est recueilli sur filtre, lavé, séché, détaché du filtre et calciné. On y ajoute les cendres du filtre et on pèse le tout. $\text{Fe}^2\text{O}^3 \times 0,70 = \text{Fe}$.

Méthode rarement employée pour l'analyse des minerais.

1291. Procédés électrolytiques. — Principe. — Electrolyser avec un courant assez fort produit par l'élément BUNSEN une solution ferreuse en liqueur oxalique,

1292. Mode opératoire (d'après M. HALPHEN). — Le fer devra se trouver de préférence en solution sulfurique. On sature l'excès d'acide par addition d'ammoniaque jusqu'à production d'un faible précipité d'oxyde que l'on redissout avec de l'acide oxalique de manière à obtenir une liqueur acide.

Additionner de 0^{gr},5 à 1 gramme d'oxalate de potassium, faire chauffer et ajouter ensuite 5 à 6 grammes d'oxalate d'ammonium cristallisé et continuer à chauffer jusqu'à obtention d'une liqueur claire qui est versée dans le creuset de l'appareil électrolytique.

On opère à la température de 70° environ au moyen d'un courant fourni par trois éléments Bunsen et capable de dégager de 12 à 15 centimètres cubes de gaz tonnant par minute; vers la fin de l'opération l'intensité du courant est augmentée de manière à atteindre 20 centimètres cubes de gaz tonnant.

Pour une quantité de fer variant de 0^{gr},200 à 0^{gr},500 le dépôt complet

les minerais avec le carbonate de soude, indique la présence du manganèse. Si la liqueur de reprise par l'eau est jaune, on peut conclure à la présence du chrome.

Si l'on précipite par un excès d'ammoniaque la solution acide d'un minerai et que la liqueur filtrée soit bleue, on peut en inférer que le minerai contient du cuivre ou du nickel.

est effectué en une ou deux heures; on s'assure qu'il ne reste plus de fer dans la liqueur en prélevant une goutte de la liqueur que l'on met en contact avec une goutte de ferricyanure de potassium; dans l'affirmative il ne doit se produire aucune coloration.

Retirer le cône (cathode ou pôle —) sur lequel s'est déposé le fer; on le lave à l'eau, puis à l'alcool et on dessèche vers 70° C. L'augmentation de poids représente la teneur de fer dans la portion électrolysée.

1293. Remarques. — I. Le nickel et le cuivre se déposent avec le fer; il faut en tenir compte.

1294. — II. Le fer déposé renferme, d'après JÜETNER de JONSTORFF, environ 0,070 p. 100 de carbone qu'il convient de retrancher.

1295. — III. Le manganèse colore la solution en rose et il se dépose en partie sous forme de bioxyde sur le creuset (anode ou pôle +). Sa présence ne gêne pas le dépôt *du fer sur la cathode* (ou pôle —).

1296. Procédés volumétriques. — En raison de l'importance toute spéciale qui s'attache au dosage du fer dans les minerais, nous sommes d'avis qu'il convient de doser ce métal par deux méthodes très différentes et de prendre la moyenne des résultats obtenus. Les deux méthodes préconisées sont volumétriques.

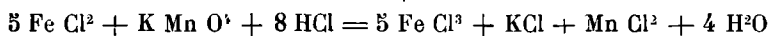
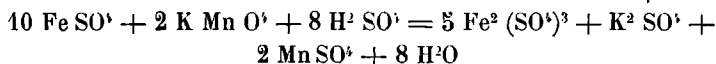
α. Dans l'une (méthode par le permanganate) on peroxyde le fer préalablement amené au minimum d'oxydation.

β. Dans l'autre (méthode par le chlorure stanneux) on réduit le fer préalablement peroxydé.

MÉTHODE PAR LE PERMANGANATE DE POTASSE

1297. Principe. — Dissoudre le minerai dans l'acide chlorhydrique.

Ramener le fer au minimum d'oxydation et le peroxyder ensuite par addition d'une liqueur titrée de permanganate de potasse :



En tombant dans la liqueur qui contient le protosel de fer, le permanganate est décoloré suivant les deux réactions ci-dessus. Quand tout le fer est peroxydé le permanganate colore la liqueur en rose.

Connaissant le titre de la liqueur, c'est-à-dire la quantité de fer que 1 centimètre cube de permanganate peut peroxyder, on obtient la

teneur de fer en multipliant le nombre de centimètres cubes de caméléon n , par le titre T . D'où $Fe = nT$.

1298. Mode opératoire. — Peser deux fois 1 gramme de minerai que l'on introduit dans des capsules de platine et que l'on chauffe au rouge naissant, pendant quelques minutes, sur un brûleur BUNSEN pour détruire les matières organiques¹. Il faut éviter de dépasser le rouge sombre, car si le minerai était porté à une température trop élevée sa dissolution serait difficile.

Après refroidissement, le minerai est traité par 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort dans des ballons à fond plat de 2 litres, dans le col desquels on place un petit entonnoir. Chauffer doucement au bain de sable de manière à dissoudre le minerai, ce qui exige environ une demi-heure. Quand le résidu siliceux paraît blanc, on rince la douille de l'entonnoir avec de l'eau distillée en recevant l'eau de lavage dans les ballons, puis on procède à la réduction au moyen du zinc.

Etendre les liqueurs à 50 ou 60 centimètres cubes avec de l'eau distillée que l'on verse dans les ballons en suivant les parois ; on ajoute alors 10 grammes de zinc distillé pur en petits copeaux et on continue à chauffer au bain de sable en remplaçant les entonnoirs dans le col des ballons. Dès que l'attaque du zinc se ralentit on ajoute 20 centimètres cubes d'acide sulfurique au demi qui suffisent pour achever la réduction de la liqueur ferrique et la dissolution du zinc en excès.

A ce moment la liqueur est prête pour le titrage. On projette dans les ballons 2 grammes de bicarbonate de soude qui produit un atmosphère d'acide carbonique, puis on étend d'eau jusqu'à 1 200 centimètres cubes environ et on procède à l'addition du permanganate de potasse au moyen d'une burette graduée en dixièmes de centimètres cubes jusqu'à ce qu'une goutte de caméléon colore nettement la liqueur en rose. Cette teinte persiste pendant quelques instants, puis elle disparaît peu à peu.

Comme on a fait l'essai en double, on peut pour le premier titrage, ajouter peu à peu le permanganate, en tâtonnant. Pour le second essai on verse d'un seul coup la presque totalité du caméléon nécessaire ; puis, quand on arrive près de la limite, on fait couler la liqueur goutte à goutte*.

Plusieurs auteurs conseillent d'ajouter un excès de sulfate manga-

¹ Le *black band*, ou minerai des houillères, contient jusqu'à 25 p. 100 de matières organiques.

² La liqueur de permanganate étant très foncée et presque complètement opaque, on fait toutes les lectures sur la burette d'après le bord supérieur du ménisque.

neux avant de commencer le titrage en vue d'éviter la décomposition du permanganate potassique par l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore. En opérant comme il vient d'être dit nous n'avons jamais observé de dégagement de chlore. De plus, les résultats trouvés concordent avec ceux que fournit le procédé par le chlorure stanneux.

1299. Liqueurs nécessaires. — Il suffit de préparer une liqueur de caméléon. A cet effet, on dissout 10 grammes de permanganate de potasse cristallisé, pur, dans 1 litre d'eau froide en agitant fréquemment. Quand le sel violet paraît complètement dissous, on passe la liqueur à travers un tampon de soie de verre pour retenir les cristaux qui pourraient rester. On parfait le volume à 1 litre. On agite bien pour mélanger et on conserve la liqueur dans un flacon de verre jaune à l'abri de la lumière solaire directe.

1300. Détermination du titre de la liqueur. — Pour prendre le titre de la liqueur on opère avec une quantité connue de fer. On prend pour cela du fil de fer fin (dit fil de clavecin) dans lequel on dose les éléments principaux afin de déterminer la teneur réelle de fer.

Exemple. — L'analyse du fil de clavecin a donné :

Mn	0,250
C	0,090
S	0,040
Ph	0,026
Si	0,010
Total	0,416

De telle sorte que 1 gramme de ce fil contient 0,00416 d'impuretés et, par suite : $1000 - 0,004 = 0,996$ de fer. Donc si l'on veut prendre 0^{gr},500 de fer par exemple on dira $\frac{0,995}{1000} = \frac{0,500}{x} = 0,502$.

On prendra donc 0^{gr},502 du fil de clavecin bien nettoyé avec de la toile d'émeri très fine et ensuite avec du papier à filtrer.

On dissoudra et on traitera le fil de clavecin exactement comme il a été dit ci-dessus pour le minerai. S'il a fallu N centimètres cubes de caméléon pour peroxyder le fer, le titre sera $\frac{0,500}{N}$.

Avec 10 grammes de caméléon par litre, le titre est en général très voisin de 0,0170, c'est-à-dire que 1 centimètre cube de liqueur de caméléon peut peroxyder 0,017 de fer.

1301. Appareils employés. — La dissolution et le titrage n'exigent aucun appareil particulier. La liqueur titrée de permanganate doit être versée au moyen d'une burette à robinet de façon à éviter absolument

le contact de la liqueur et du caoutchouc. Il arrive cependant bientôt

que le permanganate est décomposé dans le boisseau du robinet, par la matière grasse que l'on est obligé de mettre sur la clef, et le robinet fonctionne mal.

Aussi nous semble-t-il intéressant de signaler une burette dans laquelle le permanganate ne se trouve jamais en contact avec le robinet. Le principe en est indiqué dans l'excellent ouvrage de M. BLAIR, *The Chemical analysis of Iron*, p. 208; nous avons seulement modifié la disposition.

Elle se compose (fig. 142) d'un tube cylindrique gradué B, formant le corps de la burette, étiré en pointe dans le bas et terminé dans le haut par un tube de diamètre plus petit, 2 fois recourbé à angle droit et portant deux robinets de verre *r* et *r'*. Le tout est monté sur un support en bois à semelle de plomb.

Pour remplir la burette on aspire avec la bouche ou mieux encore avec la trompe ou avec une poire aspirante, par le tube de caoutchouc *c*; on plonge le bout étiré de la burette dans la liqueur qui s'élève peu à peu dans le tube gradué; au moment où elle arrive au voisinage du zéro

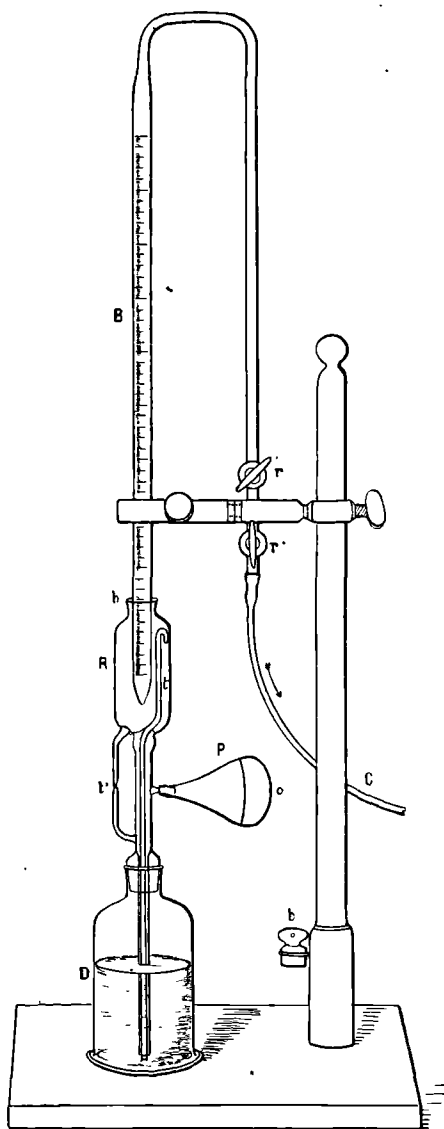


Fig. 142.

Burette et réservoir à permanganate.
Environ 15 grandeur.

on arrête l'ascension du liquide en fermant l'un des robinets *r* ou *r'*.

On a adopté ce système à deux robinets afin de pouvoir établir avec r un écoulement régulier que l'on interrompt tout d'un coup avec r' , quand c'est nécessaire. Avec un seul robinet, la manœuvre est plus délicate.

Pour introduire la liqueur titrée dans la burette nous employons le dispositif indiqué figure 142. C'est un flacon de DURAND D dont la tubulure se prolonge et se termine par un réservoir R d'une capacité de 100 centimètres cubes environ dans lequel vient déboucher un petit tube t soudé au fond du réservoir et plongeant jusqu'au fond du flacon D. Un deuxième petit tube t' est soudé sur le fond du réservoir et sur la tubulure du flacon de DURAND ; il porte en son milieu un rétrécissement très accentué. Enfin, une poire P percée d'un petit trou o permet de refouler la liqueur. Pour faire fonctionner l'appareil, c'est-à-dire pour remplir le réservoir R on comprime la poire avec la main, de manière à obturer la petite ouverture o ; le liquide s'élève par le tube t ; quand le réservoir est plein on cesse de souffler et on retire la main, alors le liquide s'écoule peu à peu par le tube rétréci t' . Il faut environ dix minutes pour que le réservoir se vide, on a donc très largement le temps de remplir la burette : ceci fait on laisse le réservoir se vider et on retire l'appareil. Un bouchon soufflé et usé à l'émeri b , percé d'une petite ouverture, empêche l'intrusion des poussières dans le réservoir sans l'empêcher de se vider.

Nota. — Pour nettoyer la burette, on la remplit, par aspiration, avec de l'acide chlorhydrique fort qui dissout l'oxyde de manganèse ; puis on rince deux ou trois fois, par le même moyen, avec de l'eau distillée.

1302. Remarques. — I. *Calcination préalable du minerai.* — Dans aucun cas cette calcination ne peut être nuisible et, pour certains minerais, elle est indispensable, sinon le résidu qu'ils laissent en se dissolvant dans les acides est noirâtre et on ne perçoit pas nettement la fin de l'attaque. De plus, la matière organique agit sur le caméléon et fausse le résultat.

Exemple : Minerai de marais (très riche en matières organiques, donnant 22 p. 100 de perte par grillage) traité par l'acide chlorhydrique sans calcination préalable. Résidu noir.

Fer dosé par le caméléon $\left\{ \begin{array}{l} 1^{\text{er}} \text{ dosage } (a) = 41,00 \text{ p. } 100. \\ 2^{\text{e}} \text{ dosage } (b) = 41,50. \end{array} \right.$

Le même minerai légèrement calciné et traité par l'acide chlorhydrique a laissé un résidu bien blanc.

Fer dosé par le caméléon $\left\{ \begin{array}{l} 1^{\text{er}} \text{ dosage } (a') = 40,12 \text{ p. } 100. \\ 2^{\text{e}} \text{ dosage } (b') = 40,02. \end{array} \right.$

Donc, après destruction de la matière organique, on trouve une teneur plus faible confirmée par le dosage au moyen du chlorure stanneux. La calcina-

tion préalable est recommandée par LEDEBUR comme le moyen le plus simple de détruire sûrement la matière organique.

1303. — II. La quantité de sel de fer à ramener au minimum varie suivant la nature du minerai. Avec les oligistes, les hématites, etc., le fer dissous est complètement peroxydé. Avec les minerais magnétiques, il ne l'est que partiellement. Enfin, avec les fers carbonatés, tout le fer peut se trouver au minimum. Néanmoins, il est toujours bon de procéder à la réduction, car pendant l'attaque une partie des protosels de fer peut se peroxyder.

1304. — III. Au lieu de réduire par le zinc, on peut employer l'acide sulfureux ou le protochlorure d'étain.

Acide sulfureux. — On neutralise à peu près la liqueur ferrique au moyen de l'ammoniaque, puis on ajoute un excès de solution aqueuse saturée d'acide sulfureux et on chauffe progressivement jusqu'à l'ébullition, de manière à expulser l'excès d'acide sulfureux.

Chlorure stanneux. — Ce procédé est recommandé par LEDEBUR dans l'excellent Traité qui sera fréquemment cité. La solution chlorhydrique du minerai de fer est portée à l'ébullition dans la fiole où l'on a fait l'attaque ; puis on ajoute peu à peu du protochlorure d'étain jusqu'à décoloration de la liqueur ferrique de façon à ajouter même un petit excès de sel réducteur que l'on détruit par addition d'une solution aqueuse saturée de bichlorure de mercure qui précipite l'excès de chlorure stanneux en produisant du chlorure mercurieux insoluble.

On emploie, pour réduire, la solution de protochlorure d'étain servant au dosage du fer par la 2^e méthode décrite un peu plus loin (§ 1310). Quand on a soin de n'ajouter qu'un très faible excès de chlorure stanneux, 2 centimètres cubes de solution de bichlorure suffisent pour le détruire. On continue l'opération suivant LEDEBUR en versant la liqueur ferreuse dans une grande capsule de porcelaine, on ajoute 20 centimètres cubes de sulfate manganoux préparé comme suit :

Dissoudre 50 grammes de sulfate manganoux du commerce avec 50 centimètres cubes d'acide sulfurique fort et 200 centimètres cubes d'eau.

On fait couler le permanganate dans la capsule jusqu'à coloration rose persistante.

1305. — IV. Beaucoup de chimistes, surtout en Angleterre et en Amérique, préfèrent titrer le fer au moyen du bichromate de potassium. On s'assure que la peroxydation est complète en faisant des touches successives avec une goutte de la liqueur et une solution fraîche de ferricyanure sur une assiette de porcelaine. Ce procédé fournit également de bons résultats.

1306. — V. Il convient de préparer une quantité assez importante de permanganate titré. D'ailleurs cette liqueur, conservée dans de bonnes conditions, à l'abri des poussières organiques et de la lumière solaire directe, ne s'altère pas sensiblement. Très souvent on a vérifié le titre de la liqueur à un ou deux mois d'intervalle et on n'a jamais observé de différence appréciable.

1307. — VI. *Essai à blanc.* — L'eau, les acides, les divers sels et le zinc employés pour les dosages peuvent avoir sur le permanganate une action

qu'il importe de mesurer par un essai à blanc effectué avec les quantités indiquées de réactifs : eau, acides, sels, zinc, etc. Si la constante ainsi obtenue dépasse 1 10 de centimètre cube, il faut rechercher la cause de l'action réductrice due, le plus souvent, au zinc ou à l'eau distillée et y remédier.

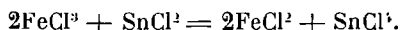
Le zinc distillé pur du commerce est généralement convenable ; nous l'achetons en petits lingots que l'on fait raboter ou tourner pour avoir des copeaux très fins.

1308. — VII. Le meilleur dissolvant des oxydes de fer est certainement l'acide chlorhydrique. On peut poser en fait, avec M. RILEY, que tous les minerais de fer oxydés sont complètement attaqués par l'acide chlorhydrique pourvu qu'ils soient pulvérisés assez finement et que l'on fasse agir le dissolvant dans de bonnes conditions, c'est-à-dire en couvrant le vase dans lequel on fait l'attaque pour éviter l'évaporation trop rapide de l'acide.

1309. — VIII. *Approximation d'exactitude.* — La réaction finale est très sensible et peut être sûrement appréciée à 1 10 de cc. près ; en sorte que si l'on opère soigneusement on peut doser le fer avec une approximation de 0,10 à 0,20 p. 100, ce qui est bien suffisant pour l'analyse des minerais de fer.

MÉTHODE PAR LE CHLORURE STANNEUX

1310. *Principe.* — Dissoudre le minerai dans l'acide chlorhydrique, peroxyder tout le fer par addition de permanganate de potasse et le ramener ensuite au minimum en ajoutant peu à peu du chlorure stanneux dans la solution ferrique jaune bouillante. A mesure que le perchlorure de fer est détruit la teinte jaune perd de son intensité et finalement on obtient une liqueur sensiblement incolore. La décoloration est d'autant plus nette que les liqueurs sont plus concentrées. La réaction s'accomplit suivant la formule :



En sorte que si l'on connaît le titre de la liqueur de chlorure stanneux, c'est-à-dire la quantité de fer que 1 centimètre cube peut ramener au minimum, on pourra calculer facilement la teneur de fer.

Cependant le terme de la réaction manque de netteté. On n'observe pas très facilement la disparition progressive d'une couleur jaune qui va s'atténuant¹ ; aussi vaut-il mieux dépasser franchement le but pour obtenir une liqueur nettement incolore ou vert clair (au moyen de N centimètres cubes de chlorure stanneux) et déterminer l'excès de chlorure stanneux ajouté. Plusieurs moyens ont été proposés dans ce but. Nous

¹ On a proposé l'emploi de divers sels pour accentuer le terme de la réaction. Il en sera question aux remarques.

employons avec toute satisfaction celui qui est indiqué dans l'ouvrage de M. DE KONINCK (*Traité d'analyse qualitative et quantitative*). Il consiste à étendre et à faire refroidir la liqueur ferreuse contenant un excès de chlorure stanneux ; on y ajoute 1 ou 2 centimètres cubes d'empois d'amidon, puis on verse, avec une burette, une solution d'iode, jusqu'à l'apparition d'une couleur bleue franche qui se manifeste quand tout le chlorure stanneux a été transformé en chlorure stannique par l'iode :



Supposons qu'il ait fallu pour cela n divisions de liqueur d'iode. On ajoute alors autant d'iode qu'il en a fallu pour colorer et on obtient une coloration bleu-vert plus ou moins foncé que l'on détruit par addition de liqueur titrée de chlorure stanneux. La quantité de chlorure stanneux n' nécessaire pour arriver à ce résultat est précisément égale à celle qui avait été ajoutée en trop.

Donc si de N l'on retranche n' on obtient le volume de chlorure stanneux utilisé pour la réduction du persel de fer.

Ce subterfuge ingénieux permet d'éviter l'emploi d'une liqueur titrée d'iode ; on peut se servir d'une liqueur quelconque, nous prenons pour cela la liqueur d'iode du dosage du soufre à 9^{sr}, 128 d'iode et 25 grammes d'iodure de potassium par litre.

Il est cependant prudent de ne pas trop dépasser le terme de la réaction 0,2 à 0,3 cc. nous paraît être un maximum.

1311. Mode opératoire. — Opérer en double sur 1 gramme de minerai que l'on calcine modérément pour détruire la matière organique dont la présence masque la fin de l'attaque sans nuire sensiblement à l'exactitude des résultats. L'attaque est faite dans un ballon à fond plat de 1 litre au moyen de 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort.

Si le fer existe exclusivement, dans le minerai, à l'état de peroxyde (Fe^2O^3) la solution obtenue est du perchlorure de fer. Avec les magnétites une partie du fer est à l'état de protochlorure ; et, avec les carbonates, la totalité du fer est au minimum. Suivant l'état d'oxydation du minerai on ajoute pour *assurer* la peroxydation du fer :

0^{sr},500 de permanganate pour les oligistes, limonites, hémátites ; 1 gramme pour les magnétites et les carbonates.

On emploie le permanganate en cristaux que l'on projette dans le ballon d'attaque lorsque la dissolution du fer paraît complète. On continue à chauffer doucement : le permanganate est décomposé par l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore qui se porte sur le protochlorure

rure et le transforme en perchlorure. On retire ensuite l'entonnoir qui se trouvait engagé dans le col du ballon et on continue à chauffer jusqu'à ce que tout le chlore soit chassé, ce dont on s'assure par l'odeur et aussi avec un papier ozonométrique (voir § 362) qui ne doit pas bleuir quand on le présente au-dessus de l'ouverture du ballon.

A ce moment, on vérifie si la peroxydation du fer est complète ; pour cela on prélève avec une longue baguette de verre une goutte de la liqueur que l'on introduit dans un verre de montre avec 1 ou 2 centimètres cubes d'eau distillée ; on prend avec un agitateur de verre une goutte de cette liqueur ferrique diluée et on la met en contact avec une goutte de solution fraîche de ferricyanure placée sur le bord d'une assiette de porcelaine. Si tout le fer est peroxydé, il ne doit se produire aucune coloration bleue au contact des deux liqueurs. C'est d'ailleurs ce que l'on observe toujours en opérant comme il vient d'être dit. On procède alors au titrage en versant dans la solution ferrique, étendue de 15 à 20 centimètres cubes d'eau bouillante, du chlorure stanneux au moyen d'une burette graduée ; l'addition du sel réducteur détermine la décoloration du perchlore de fer : la réaction n'est pas instantanée, il faut avoir soin d'attendre quelques secondes pour s'assurer que la liqueur reste encore colorée, avant de faire de nouvelles additions. Pendant toute la durée du titrage la liqueur doit être maintenue à l'ébullition.

Pour éviter la dilatation de la liqueur titrée on chauffe au moyen d'un petit brûleur installé à côté de la burette. Avec un peu d'habitude on arrive à percevoir assez bien la fin de la réaction, c'est-à-dire la décoloration et on peut apprécier à 2 ou 3/10 de centimètre cube près la quantité du sel d'étain nécessaire.

Ainsi qu'on l'a dit ci-dessus on dépasse volontairement le but et on revient avec la liqueur d'iode.

1312. LIQUEURS NÉCESSAIRES¹. — a. *Chlorure stanneux*. — On prend 33 grammes de chlorure stanneux que l'on dissout dans une petite quantité d'eau en ajoutant 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et la quantité d'eau nécessaire pour faire 1 litre.

1313. Détermination du titre de la liqueur de chlorure stanneux. — On opère, dans les conditions de l'essai réel, sur une quantité connue de fer sous forme de perchlorure. On prépare la liqueur type de per-

¹ La liqueur d'iode peut être quelconque ; on prend celle qui sert pour le dosage du soufre (voir § 4634).

Quant à l'empois d'amidon, il est préparé comme il sera dit pour le dosage du soufre (voir § 4632).

chlorure de fer en dissolvant 10^{gr},042 de fil de clayecin (voir § 1300), bien nettoyé, correspondant à 10 grammes de fer pur, dans un ballon jaugé de 1 litre, au moyen de 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique au demi. Quand tout le métal est dissous, on ajoute, par petites portions, 10 grammes de permanganate de potassium en cristaux pour perchlorurer le fer. On oxyde en même temps les petites parcelles de carbone floconneux qui nagent dans la liqueur.

On s'assure que la peroxydation du fer est complète au moyen du ferricyanure; dans l'affirmative, on parfait le volume à 1 litre avec de l'eau distillée.

1 centimètre cube de cette liqueur renferme 0^{gr}, 010 de fer.

On prélève avec une pipette (toujours la même) deux fois 50 centimètres cubes de cette liqueur correspondant à 0^{gr},500 de fer et on détermine le volume réel V de chlorure stanneux nécessaire pour la réduire au minimum.

$$\text{D'où le titre} = T = \frac{0,500}{V}.$$

Avec 33 grammes de chlorure stanneux pur cristallisé, par litre, 1 centimètre cube de la liqueur stanneuse réduit environ 0,012 de fer.

1314. Conservation de la liqueur de chlorure stanneux. — Quand elle est conservée à l'air libre, quoique dans des flacons bouchés à l'émeri, la solution s'altère très rapidement et il faut en déterminer le titre pour chaque série journalière de dosages.

Les exemples suivants montreront la rapidité de l'altération de la liqueur stanneuse.

1316. Tableau montrant les variations du titre de la liqueur stanneuse.

DATE DU TITRAGE	FER EMPLOYÉ	SnCl ² NET	TITRE
	gr.	cc.	
14 février 1896.	0,500	42,75	0,01170
19 — —	—	44,00	0,01135
24 — —	—	45,10	0,01110
26 — —	—	45,40	0,01100
5 mars — —	—	47,00	0,01060
13 — —	—	49,20	0,01020
16 — —	—	50,40	0,00992
21 — —	—	52,20	0,00960
27 — —	—	55,20	0,00906
1 ^{er} avril — —	—	59,60	0,00845
4 — —	—	62,80	0,00796
18 — —	—	104,90	0,00476

Dans un autre cas, on a essayé de préserver la liqueur stanneuse par une couche de benzine versée à sa surface; on a observé, néanmoins, une altération très rapide.

Titre, le 5 mai 1896.	0,01243
— le 25 août 1896.	0,00520

Ces exemples démontrent la nécessité de conserver la liqueur à l'abri du contact de l'air; dans une atmosphère d'acide carbonique par exemple.

Nous employons à cet effet le dispositif ci-contre imité des appareils décrits par FRESenius, LE-DEBUR, etc.

La liqueur titrée est placée dans un grand flacon de 5 litres (fig. 143) d'où elle s'écoule par le tube *a* qui forme siphon et qui se termine à l'extérieur par un tube muni d'un robinet *r*.

On crée dans le flacon A une atmosphère d'acide carbonique en le mettant en communication avec un flacon plus petit, à large goulot, dans lequel plonge une cloche de verre C remplie de carbonate de chaux en cristaux maintenus au moyen d'un bouchon de caoutchouc *c* percé de plusieurs trous.

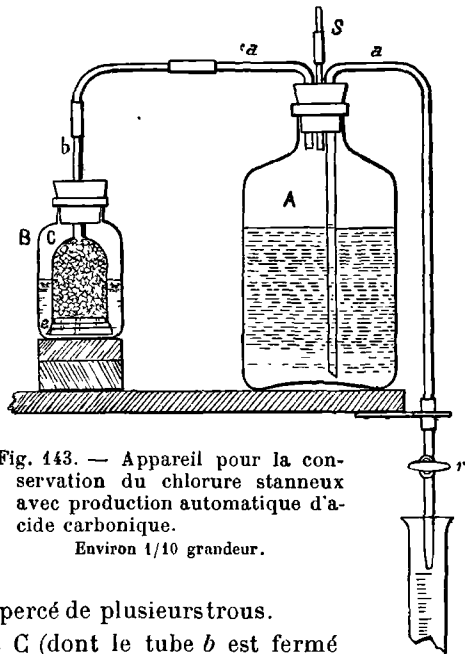


Fig. 143. — Appareil pour la conservation du chlorure stanneux avec production automatique d'acide carbonique.
Environ 1/10 grandeur.

Avant d'introduire la cloche C (dont le tube *b* est fermé avec une pince de Mohr) dans le flacon B, ce dernier a été rempli jusqu'au tiers de sa hauteur environ avec de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, puis on réunit les tubes *b* et *a'* et on ouvre la pince. L'acide s'élève dans la cloche et dégage de l'acide carbonique qui passe dans le flacon A.

Pour chasser l'air qui existait tout d'abord dans l'appareil on exécute la manœuvre qui vient d'être indiquée, puis on ouvre le petit tube S en retirant le tube de caoutchouc, muni d'une baguette de verre, qui le ferme et on expulse ainsi l'air mélangé d'acide carbonique, puis on referme l'obturateur. En renouvelant deux ou trois fois cette manœuvre

il ne reste plus d'oxygène dans le flacon ni dans les tubulures. Pendant ces diverses manipulations, la pression du gaz carbonique a amorcé le siphon dont on a ouvert le robinet qui a été ensuite refermé.

L'appareil étant ainsi préparé, il suffit d'ouvrir le robinet *r*, dont la tige est engagée dans l'ouverture de la burette, pour obtenir un écoulement régulier de la liqueur d'étain. La dépression ainsi produite détermine un dégagement d'acide carbonique qui vient combler le vide laissé par la liqueur.

Nota. — On se trouvera bien d'engager un petit tube effilé dans le bouchon du flacon B.

1317. *Conservation de la liqueur dans une atmosphère d'acide carbonique.* — LEDEBUR assure que la liqueur conservée dans ces conditions ne s'altère pas sensiblement : il suffit d'en vérifier le titre tous les mois,

Nous avons suivi les variations d'une liqueur préparée avec un excès d'acide chlorhydrique (ce qui augmente de beaucoup son altérabilité) ; voici les résultats obtenus :

Tableau montrant les variations du titre de la liqueur stanneuse conservée dans une atmosphère d'acide carbonique.

DATE DU TITRAGE	FER EMPLOYÉ	SnCl ² NET	TITRE
	gr.	cc.	
12 novembre 1896	0,500	31,7	0,01577
23 — — — — —	—	31,8	0,01572
27 — — — — —	—	32,0	0,01563
4 décembre — — — — —	—	31,8	0,01572
13 — — — — —	—	31,9	0,01567
18 — — — — —	—	32,0	0,01563
29 — — — — —	—	32,5	0,01538
6 janvier 1897.	—	32,5	0,01538
13 — — — — —	—	32,6	0,01534
23 — — — — —	—	33,3	0,01501

1318. — Pour une autre liqueur préparée avec 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique par litre, le litre est resté constant du 9 avril au 21 mai 1897.

1319. *Conclusion.* — La liqueur stanneuse faiblement acidifiée, et conservée dans une atmosphère d'acide carbonique, ne s'altère pas sensiblement. Pourtant, par mesure de précaution, nous préférons en prendre le titre pour chaque série de titrages.

1320. *Appareils employés.* — Les burettes dont on fait usage n'ont rien de spécial. Pour la liqueur d'étain on pourra adopter le flotteur

ERDMANN. Il sera bon de placer les burettes à chlorure stanneux et à liqueur d'iode sur le même support pour éviter l'encombrement.

1321. Remarques. — I. Temps nécessaire pour effectuer le dosage du fer, dans un minerai, soit par le permanganate, soit par le chlorure stanneux, toute filtration étant évitée : environ une heure quand le minerai est facilement attaquable.

1322. — II. Les résultats obtenus par la méthode au chlorure stanneux concordent généralement, à 0,25 p. 100 près, avec ceux que fournit le permanganate.

Avec la méthode par le chlorure stanneux l'attaque des minerais est mieux faite, car à l'action de l'acide chlorhydrique vient s'ajouter celle du chlore dégagé au moment de l'addition du permanganate ; de telle sorte que les petites quantités de pyrites qui pourraient exister sont oxydées et dissoutes.

1323. — III. On a proposé l'emploi de divers indicateurs pour accentuer le terme de la réduction du chlorure ferrique.

a. Ajouter un peu de chlorure de cobalt qui donne à la liqueur une coloration verte, virant au bleu, quand tout le sel ferrique est réduit.

b. Ajouter 15 centimètres cubes de chlorure mercurique à 24 grammes par litre, avec un peu de chlorure de platine (0,05 platine) ; l'addition d'un excès de chlorure stanneux est marquée par la formation d'un louche blanchâtre qui noircit ensuite par la précipitation du platine.

Ainsi que le dit M. DE KONINCK, tous ces artifices sont inutiles ; entre les mains d'un chimiste quelque peu exercé, la fin de la réaction du sel ferrique est nettement marquée et, d'ailleurs, il est plus sûr de dépasser le but et de revenir avec l'iode et le chlorure stanneux, ainsi que nous l'avons décrit.

1324. — IV. Le cuivre est également dosé par le chlorure stanneux ; si la proportion de ce métal est importante, il faudra en tenir compte, sachant que le titre pour cuivre égale le titre pour fer multiplié par 1,134.

Il sera donc nécessaire de doser le cuivre dans le minerai.

1325. Dosage colorimétrique. — Il est applicable aux teneurs excessivement faibles de fer (quantités de fer inférieures à 0^{sr}001 par exemple). On emploie notamment ce procédé pour déterminer les quelques dixièmes de milligramme de fer que peut contenir le précipité d'oxyde salin de manganèse obtenu au cours du dosage de ce dernier métal.

1326. Principe. — A la solution contenant du fer au maximum d'oxydation ajouter du sulfocyanure d'ammonium qui produit une coloration rouge d'autant plus foncée que la proportion de fer présente est plus forte.

Liqueur de fer type. — Prendre 0^{sr},1004 de fil de clavecin que l'on dissout dans 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort, on ajoute

2 ou 3 gouttes d'acide nitrique pour peroxyder le fer, puis on porte le volume de la liqueur à 1 litre : 1 centimètre cube = 0,0001 Fe.

1327. Mode opératoire. — La matière contenant le fer à doser est mise en solution chlorhydrique faiblement acide, on en prend un volume déterminé auquel on ajoute 1 centimètre cube de solution de sulfocyanure d'ammonium à 5 p. 100. La teinte rouge produite est comparée, dans des conditions identiques, au moyen des tubes d'EGGERTZ ou du colorimètre à celle que produisent des quantités connues de la solution type de fer.

1328. Remarque. — Il faut avoir soin d'ajouter exactement la quantité indiquée de solution de sulfocyanure. Un excès atténue la coloration rouge ; avec une quantité insuffisante la coloration n'atteint pas le maximum d'intensité correspondant au fer présent.

1329. Détermination de l'état d'oxydation du fer. — Il est parfois utile de déterminer l'état d'oxydation du fer.

Quand le minerai est aisément attaqué par l'acide chlorhydrique, exempt de matière organique et de bioxyde de manganèse, le dosage du fer sous ses deux états d'oxydation est assez facile.

1330. 1° Dosage du protoxyde de fer (FeO). — On attaque 1 gramme de minerai dans un ballon de 1 litre, que traverse un courant d'acide carbonique, par 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort, et on chauffe pour accélérer la dissolution. Quand celle-ci paraît complète, on étend avec de l'eau jusqu'à $\frac{3}{4}$ de litre ; on ajoute 20 centimètres cubes de sulfate de manganèse et on titre le fer au moyen du permanganate. On obtient ainsi la proportion de fer existant dans le minerai sous forme de FeO.

1331. 2° Dosage du peroxyde de fer (Fe²O³). — De la teneur totale de fer on retranche celle du fer au minimum et on obtient le fer existant sous forme de peroxyde.

1332. Remarques. — I. Si le minerai renferme des matières organiques, celles-ci peuvent agir sur le caméléon à la manière du protosel de fer, ce qui fausse le dosage de FeO. On ne peut songer à calciner le minerai pour détruire la matière organique, car on s'exposerait à peroxyder une partie du protoxyde.

1333. — II. Quand le minerai contient du bioxyde de manganèse, libre ou combiné au protoxyde pour donner de l'oxyde salin, ce bioxyde décompose l'acide chlorhydrique en produisant du chlore qui peroxyde une partie du protosel de fer ; le résultat est donc également faussé.

1334. — III. Quand le minerai est très difficilement attaquable par l'acide chlorhydrique, on peut le fondre avec du bisulfate de potasse ou le traiter par l'acide fluorhydrique à l'abri du contact de l'air. Nous ne rentrerons pas dans le détail de ces opérations exceptionnelles pour la description desquelles nous renvoyons le lecteur aux ouvrages de BLAIR, pages 217-220, et ARNOLD, pages 241-243.

Dosage du fer dans les minerais incomplètement attaquables par l'acide chlorhydrique.

1335. Quand on se trouve en présence d'un minerai de cette nature, ce qui arrive très rarement, on le traite d'abord par l'acide chlorhydrique, comme il a été dit, pour enlever toutes les parties solubles dans ce réactif. Puis on étend d'eau et on filtre, lave, sèche, calcine et fond le résidu avec 5 fois son poids de carbonate alcalin. On reprend la masse, fondue et refroidie, par l'acide chlorhydrique étendu et on évapore à sec dans une capsule de porcelaine. Le résidu sec est humecté avec quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort, puis on étend d'eau et on filtre pour séparer la silice. La liqueur filtrée contient le fer, l'alumine, etc. Pour éliminer les sels alcalins, on précipite par un excès d'ammoniaque, puis on filtre et on lave. Le précipité est dissous sur le filtre avec de l'acide chlorhydrique au demi et on joint la liqueur à celle qui provient de la première attaque ; puis on titre le fer par le chlorure stanneux comme il a été dit.

1336. Dosage du fer dans les minerais de manganèse. — On suit exactement la méthode ci-dessus indiquée. Ces minerais se dissolvent généralement avec facilité dans l'acide chlorhydrique, avec dégagement de chlore quand ils contiennent des oxydes supérieurs du manganèse.

1337. Dosage du fer dans les minerais du chrome. — La mise en dissolution des minerais est faite par fusion avec le peroxyde de sodium comme on l'a déjà vu à propos du dosage du chrome dans le fer chromé.

L'oxyde de fer insoluble séparé du chromate par filtration est dissous dans l'acide chlorhydrique et titré avec le caméléon ou le chlorure stanneux.

Dosage du manganèse.

1338. Tous les minerais de fer renferment du manganèse en proportion allant depuis des traces jusqu'à 4 et 5 p. 100.

Le dosage gravimétrique est très peu employé pour la détermination du manganèse dans les minerais de fer ; il est en effet très difficile de faire une séparation exacte et complète du fer et du manganèse. Il reste généralement un peu de manganèse avec le fer et il passe également un peu de fer avec le manganèse. Aussi les procédés volumétriques sont généralement préférés comme étant aussi exacts et beaucoup plus rapides.

1339. Méthode volumétrique. — *Principe.* — Si dans une solution de chlorure de manganèse et de perchlorure de fer on ajoute un excès d'oxyde de zinc, le fer est précipité à l'état de peroxyde, tandis que le manganèse reste dans la dissolution sous forme de chlorure.

Par addition de permanganate de potassium à la liqueur ainsi neutralisée, le manganèse du chlorure est précipité à l'état de peroxyde tandis que le permanganate est décoloré.

En ajoutant du caméléon titré jusqu'à coloration rouge persistante, on détermine la quantité de manganèse existant dans la solution soumise à l'analyse.

Il convient d'observer strictement les recommandations suivantes :

- a) Opérer en liqueur neutre, ce que l'on réalise par l'excès d'oxyde de zinc précipité ;
- b) Eviter la présence de toute trace de protochlorure de fer ;
- c) Opérer à 80-90° C. Dans ces conditions, le précipité de peroxyde de fer et l'excès d'oxyde de zinc se déposent rapidement, ce qui permet d'apprécier la teinte de la liqueur surnageante et de saisir facilement la fin de la réaction.

1340. Mode opératoire. — Attaquer dans un ballon à fond plat de 1 litre, 1 gramme de minerai pulvérisé et desséché à 100° C, par 20 centimètres cubes de $\frac{\text{HCL}}{2}$. Chauffer au bain de sable, le ballon, dans le col duquel on a placé un entonnoir afin d'éviter l'évaporation du liquide d'attaque. Lorsque le minerai est dissout et qu'il ne reste qu'un résidu blanc, ajouter 1 gramme de chlorate de potasse afin de peroxyder le fer. Chauffer jusqu'à disparition complète d'odeur de chlore. Diluer à environ 500 centimètres cubes, avec de l'eau bouillante, ajouter 10 grammes d'oxyde de zinc indifférent au permanganate. On agite bien ; l'oxyde de fer et l'excès d'oxyde de zinc se déposent rapidement. Dans cette liqueur on fait couler le permanganate qui est tout d'abord décomposé instantanément avec production d'une coloration brune, lorsque le minerai est riche en manganèse. L'action va en diminuant jusqu'à ce

qu'une addition de deux gouttes suivie d'une agitation, laisse après dépôt du précipité, la liqueur surnageante colorée en rose.

A ce moment il suffit de lire le volume de la liqueur employée et de multiplier par le titre pour obtenir la quantité de manganèse existant dans la prise d'essai.

On fait l'essai en double ; dans le premier on ajoute le permanganate par 6 gouttes à la fois (3 dixièmes de centimètre cube), on agite et observe si la liqueur est colorée ; dans le deuxième essai on ajoute tout d'un coup le volume de permanganate trouvé dans le premier essai et l'on termine par additions de 2 gouttes suivies chaque fois d'une agitation du liquide.

1341. Détermination du titre de la liqueur de permanganate. — Opérer sur une quantité connue d'oxyde salin de manganèse, provenant de la calcination de permanganate de potassium chimiquement pur. Ajouter une quantité de fer correspondant à celle existant dans les minerais que l'on a à analyser. Opérer la dissolution et le titrage, exactement dans les mêmes conditions que pour les essais.

Lorsqu'on connaît le titre fer du permanganate employé on peut obtenir le titre manganèse en multipliant le titre fer par 0,3104. Le facteur théorique serait 0,295, mais de nombreuses expériences nous ont prouvé que ce chiffre était trop bas et que, dans les conditions décrites d'acidité et en employant 10 grammes d'oxyde de zinc, il fallait se servir du multiplicateur 0,3104 pour obtenir des résultats exacts.

Dosage du chrome.

1342 Les minerais de fer renferment assez rarement du chrome en proportion importante. Pour le dosage de ce métal il sera donc nécessaire d'opérer sur une prise d'essai un peu forte, 2 à 5 grammes par exemple. Attaquer le minerai par 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort, ajouter, après attaque, 1 à 2 centimètres cubes d'acide chlorique pour peroxyder le fer. Filtrer le résidu insoluble que l'on sèche, calcine et met de côté. Le filtrat est concentré jusqu'à 30 ou 40 centimètres cubes ; versé dans la boule de l'appareil Carnot pour la séparation du fer par l'éther. On ajoute 100 centimètres cubes d'éther, agite, laisse déposer, soutire la solution chlorhydrique qui renferme le chrome passé en solution. Chauffer pour chasser l'éther, précipiter par l'ammoniaque le chrome, l'alumine, etc., sécher, calciner.

Réunir ce précipité au résidu siliceux précédemment obtenu, fondre

au creuset de nickel après mélange avec 8 fois son poids de peroxyde de sodium. Reprendre par l'eau et titrer le chrome comme il a été dit pour l'analyse des minerais de chrome (§-637).

Dosage du tungstène.

1343. Attaquer 5 grammes de minerai par l'eau régale, évaporer à sec, reprendre par l'acide chlorhydrique au tiers. Filtrer le résidu siliceux et l'acide tungstique, sécher et calciner. Volatiliser la silice par l'acide fluorhydrique et quelques gouttes d'acide sulfurique.

Le résidu renfermant l'acide tungstique, et des impuretés est fondu avec 10 fois son poids de carbonates alcalins dans un creuset de platine, pendant 15 minutes. Reprendre par l'eau, filtrer. Le filtrat renferme le tungstène à l'état de tungstate acalin. Neutraliser par l'acide azotique, aussi exactement que possible, porter à l'ébullition, ajouter un excès de nitrate mercurieux en solution et quelques décigrammes d'oxyde mercurique. Laisser déposer le tungstate mercurieux. Filtrer, laver à l'eau bouillante additionnée de nitrate mercurieux, sécher, calciner et peser WO^3 .

$$WO^3 \times 0,7935 = W.$$

Dosage du résidu siliceux insoluble.

1344. Dans bien des cas la détermination du résidu siliceux insoluble dans les acides fournit une indication intéressante et suffisante.

1345. Principe. — Traiter le minerai par l'acide chlorhydrique ou l'eau régale, recueillir et peser le résidu siliceux insoluble.

1346. Mode opératoire. — Attaquer de 1 à 5 grammes de minerai, suivant la teneur présumée de résidu siliceux, par 20 à 60 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort, en opérant dans une capsule de porcelaine dans laquelle on place un entonnoir renversé dont le diamètre est un peu moins grand que celui de la capsule. On active la dissolution en agitant fréquemment avec une baguette de verre et lorsque la matière minérale paraît être dissoute, on retire l'entonnoir qu'on lave, s'il y a lieu, avec un peu d'eau.

Si l'on suppose que le minerai est *pyriteux*, on ajoute de 2 à 5 centimètres cubes d'acide nitrique fort et on évapore à sec au bain de sable pour insolubiliser la silice des silicates qui auraient pu être décomposés.

On reprend ensuite avec 10 à 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort et, quand les oxydes métalliques sont dissous, on étend

avec de l'eau. On laisse déposer le résidu solide, puis on le reçoit sur un filtre sans cendres. On lave avec de l'eau bouillante légèrement acidulée avec l'acide chlorhydrique et, finalement, avec de l'eau distillée seule.

On dessèche à l'étuve le filtre et son contenu, puis on les introduit dans une capsule de platine ou de porcelaine et on incinère sur un brûleur ou au moufle.

Le résidu ainsi obtenu doit être blanc. S'il était rouge ou gris, cela prouverait qu'il retient des matières métalliques. Il se compose en majeure partie de silice mélangée de proportions plus ou moins importantes de silicates d'alumine, de chaux, de magnésie, etc.; il peut également contenir du sulfate de baryte, etc.

1347. Remarques. — I. La teneur de résidu siliceux ne présente d'intérêt réel qu'autant que la matière pesée est bien blanche.

1348. — II. Pour les minerais de fer et de manganèse pulvérisés assez finement et attaqués dans de bonnes conditions, le résidu siliceux est généralement convenable.

Pour le fer chromé, ce dosage est illusoire, car le minerai de chrome est pour ainsi dire inattaquable par l'acide chlorhydrique.

1349. — III. Dosage rapide : avec les minerais facilement attaquables, on peut déterminer, en une heure environ, la teneur de résidu siliceux.

DOSAGE DE LA SILICE

1350. Principe. — Désagréger le minerai de façon à dissoudre la silice et à décomposer les silicates dont la silice devient également soluble. Insolubiliser ensuite la silice par chauffage en présence d'un acide et la peser.

1351. Mode opératoire. — A. *En opérant sur le résidu siliceux* résultant de l'attaque effectuée dans les conditions décrites ci-dessus. Ce résidu est fondu avec 5 fois son poids d'un mélange à parties égales de carbonate de soude et de carbonate de potasse, dans un creuset de platine jusqu'à ce que la masse soit en fusion tranquille, ce qui exige de cinq à dix minutes de chauffage au chalumeau à gaz ou au four à moufle.

La masse refroidie est reprise, dans une capsule de porcelaine assez spacieuse (diamètre = 100 à 140 millimètres) avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. On retire le creuset de platine et on ajoute un excès d'acide chlorhydrique (environ 10 à 20 centimètres cubes). A ce

moment toute la silice est en dissolution ; pour l'insolubiliser on évapore à sec au bain de sable en chauffant jusqu'à 150° C. environ. La matière refroidie est arrosée avec 10 à 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort, puis on étend avec de l'eau et on filtre, lave, etc., comme il a été dit pour le résidu siliceux.

1352. B. En opérant sur le minerai même. — Fondre de 1 à 5 grammes de minerai avec 5 fois son poids de carbonates alcalins comme s'il s'agissait du résidu siliceux et continuer de la même façon.

Quoique plus expéditif, le second mode opératoire (B) n'est pas très recommandable, car la désagrégation des silicates est plus difficile en présence des oxydes du minerai.

1353. Remarques. — I. Quand la désagrégation a été bien faite, la silice pesée est exempte de tout silicate non décomposé.

Elle peut parfois contenir du sulfate de baryte quand le minerai lui-même en contient ou bien s'il renferme simultanément des composés barytiques (carbonate par exemple) et des sulfates solubles dans les acides. Au sein de la capsule où se fait l'évaporation, il se forme alors du sulfate de baryte.

1354. — II. RECHERCHE ET DOSAGE DE LA BARYTE. — *α. Existant sous forme de carbonate*, en l'absence d'une forte proportion de sulfates. — Dans ce cas il suffit d'ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique à la solution filtrée ferrique provenant de la filtration du résidu siliceux.

Nota. — On n'obtient pas toujours ainsi la baryte totale, car une portion peut être retenue dans le résidu siliceux à l'état de sulfate de baryte par l'acide sulfurique qui se trouve dans la liqueur.

β. Existant sous forme de sulfate (baryte totale). — On fond le résidu siliceux, mieux encore la silice, avec 5 fois son poids de carbonates alcalins, mais au lieu de traiter la masse refroidie par l'eau acidulée, on la reprend par l'eau et on filtre le résidu insoluble qui renferme alors toute la baryte sous forme de carbonate. Sur le filtre on verse de l'acide chlorhydrique dilué qui dissout la baryte en produisant du chlorure de baryum que l'on caractérise et dose facilement dans la liqueur en y ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique. On obtient ainsi, en présence de la baryte, un précipité très net de sulfate insoluble. En opérant avec les précautions usitées quand il s'agit d'un dosage, on détermine de la sorte la proportion de baryte existant dans le minerai sous forme de sulfate ou de tout autre composé barytique.

1355. — III. Dans les minerais de chrome on dose la silice, comme on l'a vu pour l'analyse complète de ces minerais (§ 993 et suivants).

DOSAGE DU SOUFRE

1356. Avant-propos. — Le soufre existe dans les minerais sous deux états :

a. Comme sulfure métallique : pyrites de fer, de cuivre, blende, galène, mispickel, etc.

b. Comme sulfate : de chaux, de baryte, etc.

Généralement on dose le soufre total sans se préoccuper de son état de combinaison.

1357. Principe. — Amener tout le soufre à l'état de sulfate de baryte : en oxydant celui qui ne l'est pas déjà et en dissolvant celui qui existe sous forme de sulfate.

On décrira deux méthodes.

1358. A. Attaque des minerais par l'eau régale. — On opère sur 1 à 5 grammes de minerai que l'on attaque, ainsi qu'on l'a vu pour la détermination du résidu insoluble, en ayant soin d'ajouter dès le début quelques centimètres cubes d'acide nitrique pour assurer l'oxydation du soufre. On insolubilise la silice et dans la liqueur filtrée, concentrée s'il y a lieu, et bouillante, on précipite l'acide sulfurique par addition de chlorure de baryum. On laisse déposer plus ou moins longtemps (de une heure à vingt-quatre heures) suivant la teneur approximative de soufre. Pour les faibles teneurs, la séparation du sulfate de baryte est très lente.

1359. Remarques. — 1. *Présence de la baryte.* — La teneur de soufre ainsi trouvée sera faible si le minerai contient du sulfate de baryte ou du carbonate de baryte et des sulfures ou sulfates solubles. Dans un cas comme dans l'autre, le soufre qui est dans le résidu insoluble sous forme de sulfate barytique échappe à la précipitation.

Il peut même arriver qu'on ne trouve pas du tout de soufre dans un minerai contenant, cependant, une proportion notable de cet élément. Cela pourra se produire dans le cas où le minerai contient une quantité de baryte soluble exactement ou plus que suffisante pour précipiter la totalité de l'acide sulfurique existant ou formé pendant l'attaque du minerai. En présence du plomb il pourrait se produire des phénomènes analogues, mais ces dernières conditions ne se réalisent que rarement.

Pour les minerais de cette nature il convient de modifier le mode opératoire.

1360. — II. Procédé un peu long en raison de la durée de l'attaque, de l'évaporation, du repos qui doit suivre la précipitation, etc. On peut l'abréger sensiblement comme suit : attaquer 1^{er}, 200, 3 grammes ou 6 grammes de minerai, évaporer, reprendre et faire tomber le tout (silice et liquide) dans des ballons jaugés de 120 centimètres cubes ou 300 centimètres cubes. Par filtration partielle on prélève :

Pour le 1 ^{er} cas	100 centimètres cubes	correspondant à	1 gramme de minerai ;
— 2 ^e	— 250	—	— 2 ^{es} ,5
— 3 ^e	— 250	—	— 5 grammes

Le résidu siliceux occupe un volume trop faible pour que sa présence exerce une influence sensible sur la quantité réelle de liqueur soumise à l'essai.

En opérant de la sorte, on peut gagner aisément quelques heures en évitant le lavage et la concentration des liqueurs.

1361. B. Grillage des minerais en présence du carbonate de soude. — Procédé analogue à celui qui a été décrit pour le dosage du soufre dans les houilles et cokes. Il a été proposé tout récemment (meeting d'automne, de l'*Iron and Steel Institute* tenu à Bilbao en septembre 1896) par MM. ATKINSON.

1362. Principe. — Griller au contact de l'air, à une température voisine du rouge, le minerai mélangé intimement avec du carbonate de soude. Les sulfures existants donnent de l'acide sulfureux qui est retenu par le carbonate alcalin. Ce dernier assure, de même, la transformation des sulfates insolubles en sulfate de soude soluble.

On épuise par l'eau de façon à dissoudre l'excès de carbonate alcalin et le sulfate de soude; on acidifie avec HCl et on précipite l'acide sulfurique sous forme de sulfate de baryte.

1363. Mode opératoire. — Prendre 1^{er},200 ou 3 grammes de minerai, mélanger intimement avec des poids égaux de carbonate de soude pur; on fait tomber le mélange dans une capsule de platine de forme plate et on chauffe très lentement au four à moufle. La capsule est introduite dans le moufle éteint et le chauffage a lieu progressivement pendant l'allumage qui doit durer environ trente minutes avant que l'on atteigne le rouge sombre. On donne alors un petit coup de feu qui peut aller jusqu'au rouge cerise maintenu pendant quinze minutes.

On retire alors la capsule du moufle et on examine son contenu : la matière, qui ne doit pas être agglomérée, présente une couleur vert olive. On reprend par l'eau bouillante en versant le tout dans des ballons jaugés de 120 ou 300 centimètres cubes selon que l'on a opéré sur 1^{er},200 ou 3 grammes de minerai; on agite pendant un instant pour favoriser la dissolution, puis on fait refroidir et on complète le volume des liqueurs. Filtrer sur papier sec et prendre 100 ou 250 centimètres cubes de liquide correspondant à 1 gramme ou 2^{es}, 500 de minerai; acidifier avec HCl que l'on ajoute en léger excès. Faire bouillir pour chasser l'acide carbonique et ajouter dans la liqueur bouillante, 10 centimètres cubes de solution de chlorure de baryum. On maintient à l'ébullition pendant cinq minutes, puis on retire du feu et on laisse déposer pendant quelques heures.

Il suffit alors de recueillir le sulfate de baryte.

1364. Remarques. — I. La méthode proposée par M. ATKINSON a été contrôlée par ses promoteurs qui ont obtenu les résultats suivants en opérant sur des échantillons de minerais de Bilbao.

Tableau comparatif. — Dosage du soufre dans les minerais de fer.

N°	MÉTHODE PAR L'EAU RÉGALE			N°	MÉTHODE PAR GRILLAGE		
	1 ^{er} essai.	2 ^e essai.	3 ^e essai.		1 ^{er} essai.	2 ^e essai.	3 ^e essai.
	p. 100.	p. 100.	p. 100.		p. 100.	p. 100.	p. 100.
1	0,017	0,020	0,019	1	0,023	0,021	0,222
2	0,030	»	»	2	0,031	0,031	0,031
3	0,036	0,032	0,034	3	0,038	0,036	0,037
4	0,061	0,063	0,062	4	0,065	0,067	0,066
5	0,261	0,260	0,260	5	0,259	0,243	0,251
6	0,301	0,297	0,299	6	0,300	0,299	0,299

Des chiffres présentés dans le tableau ci-dessus, il résulte que les deux méthodes (par l'eau régale et par grillage) donnent les mêmes résultats.

1365. — II. Le choix de la méthode dépendra de la nature du minerai et des conditions de l'analyse. En effet, pour les minerais contenant des composés barytiques ou plombiques, on adoptera sans hésiter la méthode par grillage qui peut seule donner des résultats précis.

Pour les minerais non barytiques dans lesquels on doit doser uniquement le soufre, la méthode par grillage est également préférable, car elle est plus rapide.

Enfin, pour les minerais non barytiques dont on doit faire l'analyse complète en dissolvant et désagrégeant le minerai comme on le verra (§ 1387 et suivants), il est plus aisé d'opérer sur une partie aliquote de la liqueur que l'on précipite par le chlorure de baryum, etc.

1366. — III. Dans la méthode par grillage, le sulfate de baryte se forme au sein d'une liqueur exempte de sels de fer, ce qui assure la précipitation complète de l'acide sulfurique sous forme de sulfate de baryte pur.

1367. — IV. La méthode par grillage exige l'emploi d'un minerai pulvérisé très finement et même porphyrisé.

Le carbonate de soude devra être, au préalable, parfaitement desséché.

1368. — V. Pour l'une et l'autre de ces deux méthodes, il faut avoir grand soin d'éviter la présence accidentelle de toute trace d'acide sulfurique. Il est très prudent de faire un essai à blanc sur les réactifs employés et de tenir compte, s'il y a lieu, de la quantité de sulfate de baryte ainsi obtenu.

Dosage du soufre dans les résidus de pyrites grillées.

1369. — Les résidus provenant du grillage des pyrites de fer, en vue de la fabrication de l'acide sulfurique, sont composés d'oxydes de fer, retenant une proportion plus ou moins importante (de 0,5 à 3 p. 100) de soufre non brûlé. On utilise ces résidus pour la fabrication de la fonte aux hauts fourneaux et de plusieurs autres façons.

La teneur de soufre doit être déterminée; on y parvient par l'une ou l'autre des deux méthodes indiquées ci-dessus, en opérant sur des quantités de matière dont le poids est en raison inverse de la teneur présumée de soufre.

Pour les résidus de teneur moyenne on prend 1^{er},200 ou 0^{er},600 de matière, etc.

Nous donnons ci-dessous les résultats obtenus en opérant comparativement, sur un même échantillon, par les deux méthodes A et B.

Résidus de pyrites grillées.

	SOUFRE P. 100		OBSERVATIONS
	A. Par l'eau régale.	B. Par grillage.	
1 ^{er} essai.	(a) 2,72	(b) 2,58	Opéré sur 1 gr.
2 ^o essai.	(a) 2,73	(b') 2,61	—
1 ^{er} essai.	»	(b'') 2,59	Opéré sur 0,500 gr.
2 ^o essai.	»	(b''') 2,56	—

1370. Nota. — α . Pour les essais b et b' on a grillé 1^{er},200 de matière avec 1^{er},200 de carbonate de soude.

Pour les essais b'' et b''' on a grillé 0^{er},600 de matière avec 1^{er},200 de carbonate de soude.

β . Nous considérons comme très précis les quatre résultats concordants obtenus par grillage. Il est probable que la légère surcharge constatée par le procédé à l'eau régale provient de ce que le sulfate de baryte a retenu une petite quantité de sel basique de fer; les précipités de sulfate de baryte étaient rosés. Néanmoins, au point de vue industriel, les six teneurs indiquées sont suffisamment concordants.

DOSAGE DU PHOSPHORE ET DE L'ARSENIC

1371. I. Phosphore. — Presque tous les minerais de fer, de manganèse, de chrome, etc., contiennent des proportions plus ou moins

importantes de phosphore : depuis 0,005 p. 100 dans les minerais les plus purs, de Suède, jusqu'à 2 p. 100 dans les minettes du Luxembourg et dans divers minerais de marais.

Le phosphore existe dans les minerais sous forme de phosphate alcalino-terreux ou métallique.

Quant à l'arsenic, on le trouve fréquemment aussi, à l'état d'arsénio-sulfure (mispickel) ou d'arséniates.

On attache une très grande importance à la détermination précise des teneurs de phosphore et d'arsenic.

Nous examinerons ici le dosage de ces éléments considérés isolément et simultanément.

Dosage du phosphore dans les minerais exempts d'arsenic.

1372. Principe. — Amener le phosphore sous forme de phosphate en dissolution acide et précipiter par un excès de liqueur molybdique.

Le précipité obtenu peut être :

A. Pesé après dessiccation ;

B. Dissous dans l'ammoniaque et reprécipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien qui est recueilli et transformé par la calcination en pyrophosphate de magnésie dont on prend le poids ;

C. Ou qui est redissous dans l'acide azotique et traité par l'urane.

D'une façon générale on devra préférer :

A. Lorsque les teneurs de phosphore sont inférieures à 2 p. 100 ;

B et C. Pour les teneurs supérieures à 2 p. 100.

1373. A. Matières contenant moins de 2 p. 100 de phosphore. — *Mode opératoire.* — Opérer sur une quantité de minerai telle que le poids du précipité de phosphomolybdate ne soit pas supérieur à 0^{sr},300. Ce qui correspond à 0,490 p. 100 de phosphore pour une prise de minerai de 1 gramme.

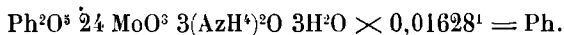
Pour les minerais dont la teneur de phosphore est voisine de 0,100 p. 100 on prendra environ 2 grammes de matière. Enfin, on fera porter l'analyse sur 4 grammes pour tous les minerais dont la teneur de phosphore sera inférieure à 0,100 p. 100. Dans tous les cas on opérera par filtration partielle, c'est-à-dire que l'on prendra par exemple 1^{sr},200, 2^{sr},500 ou 5 grammes pour l'attaque.

1374. Dissolution. — Le minerai placé dans une capsule de porcelaine est arrosé avec 1 à 5 centimètres cubes d'acide azotique fort et on

ajoute 10 à 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort ; on recouvre avec un entonnoir renversé et on chauffe en agitant fréquemment. Finalement on évapore à sec et on reprend par 10 à 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort de façon à dissoudre les oxydes métalliques en laissant la silice insoluble. On ajoute 10 centimètres cubes d'acide azotique et on chauffe pour chasser la majeure partie de l'acide chlorhydrique, puis on étend avec de l'eau et on fait tomber le tout dans des ballons jaugés de 120 ou 250 centimètres cubes ; on complète le volume jusqu'au trait de jauge avec de l'eau froide, on filtre sur papier sec et on prélève respectivement 100 et 200 centimètres cubes de liqueur correspondant à 1 ou 2 grammes de minerai.

On concentre dans une capsule de porcelaine, de façon à réduire à 30 à 40 centimètres cubes le liquide que l'on fait tomber dans une fiole poire, on neutralise par l'ammoniaque (de façon à éviter la présence de l'acide chlorhydrique) jusqu'à l'apparence d'un léger précipité brun d'oxyde de fer que l'on fait redissoudre dans le moins possible d'acide nitrique. On chauffe à 60° C. et on verse dans la fiole 20 à 30 centimètres cubes de liqueur molybdique. On agite vivement pendant un moment, puis on laisse déposer pendant deux heures environ dans un endroit où la température se maintient aux environs de 40°C. On filtre, etc., pour recueillir le phosphomolybdate qui est séché à 105° C et pesé.

Phosphomolybdate d'ammoniaque (formule obtenue par M. CARNOT)



1375. Remarques. — I. *Minerais très phosphoreux.* — En opérant comme il vient d'être dit sur 1 gramme de minerai contenant 2 p. 100 de phosphore, ce qui à la vérité n'est pas fréquent, on obtiendrait 1^{sr},223 de phosphomolybdate, ce qui est un poids excessif pour la bonne marche de l'analyse. Dans ces circonstances, dont on sera averti par l'essai préalable, on mesurera 23 centimètres cubes de la dissolution correspondant à 0^{sr},250 de minerai et on obtiendra ainsi 0^{sr},306 de phosphomolybdate. Il est aisé d'opérer en double en mesurant deux fois 23 centimètres cubes de liqueur. On prend la moyenne des deux résultats qui généralement ne diffèrent pas sensiblement.

Il ne faudra pas oublier de ramener à 1 gramme le poids de phosphomolybdate trouvé avant de multiplier par 0,0163.

1376. — II. *Modification apportée au procédé ci-dessus lorsque l'attaque du minerai par les acides n'est pas complète.* — Dans ce cas, on attaque comme ci-dessus et on élimine par filtration toute la partie dissoute dans les acides. Le résidu est ensuite calciné et fondu avec 5 fois son poids de carbonate alca-

¹ D'accord avec MM. CARNOT, BLAIR, ARNOLD, etc., nous avons adopté le multiplicateur 0,0163.

lin, on reprend par l'acide chlorhydrique, évapore à sec pour séparer la silice; on reprend par l'acide et on verse le tout dans la première liqueur conservée dans un ballon jaugé, on amène le volume au trait de jauge et par filtration partielle on prélève 100 ou 200 centimètres cubes de liqueur. Celle-ci contient une grande quantité de chlorures alcalins qui pourraient nuire à la netteté de la précipitation du phosphomolybdate. On les élimine en précipitant les oxydes de fer, l'alumine et l'acide phosphorique par un excès d'ammoniaque. On filtre, on lave le mieux possible à l'eau bouillante et on dissout le précipité sur le filtre au moyen de l'acide azotique étendu au demi et bouillant, et on continue exactement comme nous l'avons dit à propos du dosage du phosphore dans les cendres de houille (voir § 480 et suivants).

1377. — III. Pour les minerais de marais, par exemple, contenant beaucoup de matières organiques, on se trouvera bien de procéder à une légère calcination préalable ainsi qu'on l'a fait pour le dosage du fer. L'opération sera d'autant plus facile que le plus souvent les minerais les plus chargés de matières organiques sont aussi très phosphoreux, en sorte qu'il suffira d'opérer sur 1^{er},200 de matière.

1378. B et C. — *Minerais contenant plus de 2 p. 100 de phosphore.* — Ce cas se présente très rarement pour les minerais, tandis qu'il est pour ainsi dire général avec les scories basiques de déphosphoration obtenues au four MARTIN SIEMENS ou au convertisseur THOMAS. Nous décrivons le mode opératoire à propos de l'analyse de ces scories (voir § 1828).

DOSAGE DE L'ARSENIC

1379. Généralement on dose le phosphore et l'arsenic sur la même prise de minerai. Si l'on veut doser uniquement l'arsenic, on suit la même marche que s'il s'agissait de déterminer les deux éléments sans se préoccuper de la liqueur ferreuse contenant le phosphore, comme nous le verrons à propos du dosage simultané du phosphore et de l'arsenic.

Dosage du phosphore et de l'arsenic¹.

1380. *Principe.* — La solution ferrique du minerai est ramenée au minimum par addition d'hyposulfite de soude. On précipite par l'hydrogène sulfuré et on filtre. Le phosphore reste dans la solution. L'arsenic

¹ Ce procédé a été indiqué par PATTINSON, nous y avons apporté quelques modifications en ce qui concerne surtout le dosage de l'arsenic afin de le rendre beaucoup plus rapide.

se trouve sur le filtre à l'état de trisulfure ; on oxyde au moyen du brome et on distille la solution d'acide arsénique avec du chlorure ferreux ; finalement on titre l'acide arsénieux au moyen d'une liqueur d'iode.

1381. Mode opératoire. — Il sera indiqué avec tous les détails nécessaires à sa bonne exécution à propos du dosage de ces éléments dans les fers, les aciers et les fontes (voir § 1630 et suiv.).

1382. Dosage du cuivre. — Par l'hyposulfite de sodium et l'iodure de potassium, ainsi qu'il a été dit (voir § 1044).

Analyse complète des minerais de fer.

1383. Avant-propos. — Les espèces minérales qui fournissent les minerais de fer sont assez nombreuses. Ce sont généralement des peroxydes anhydres ou hydratés, des oxydes magnétiques ou des carbonates. Ceux-ci sont employés crus ou grillés. On utilise aussi le résidu de grillage des pyrites de fer.

1384. Essai qualitatif préalable. — Dans ces divers minerais oxydés on trouve souvent des sulfures métalliques ayant résisté à l'oxydation, tels que la galène, la blende, la pyrite de fer, etc., qu'il est possible de séparer qualitativement par lévigation dans une capsule de porcelaine ou dans un très grand verre de montre servant de *batée*.

Quand on doit examiner des minerais inconnus, il ne faut jamais négliger cette simple recherche qui peut faire gagner bien du temps dans la suite des opérations. Il est intéressant aussi d'attaquer une petite quantité de minerai par l'acide chlorhydrique étendu et d'observer s'il se produit une effervescence qui indiquerait la présence des carbonates en proportion sensible. Un simple essai au moyen de l'aimant montrera si le minerai renferme des oxydes magnétiques *attractibles*, etc.

L'analyse complète porte toujours sur le minerai desséché à 100°C. On doit donc procéder tout d'abord à la dessiccation et à la détermination de l'humidité.

1385. Détermination de l'humidité ou eau hygroscopique. — On opère de préférence sur la poudre grossière, passée au tamis n° 3 ou 4 suivant l'état du minerai.

Prendre de 10 à 100 grammes de minerai que l'on maintient à l'étuve à 100° environ jusqu'à poids constant. La perte de poids représente l'humidité.

Le minerai est ensuite pulvérisé plus finement, c'est-à-dire passé au tamis n° 6, la poudre ainsi obtenue est bien mélangée, séchée de nouveau et introduite toute chaude dans un flacon de verre bouchant à l'émeri. Il ne faut pas perdre de vue que les minerais de fer et de manganèse finement pulvérisés sont éminemment hygroscopiques, ainsi que le montre l'expérience suivante.

Pris 50 grammes de minerai en poudre fine placée dans une capsule de porcelaine de petit diamètre que l'on a laissée dans la salle du laboratoire. Le temps était humide.

Durée de l'exposition.	Augmentation de poids.	Pour 100.
8 heures.	0 ^{er} ,350	0,70
53 —	0 ,800	1,60
77 —	0 ,850	1,70

Le minerai de Bilbao dont il s'agit contenait à l'état sec 54 p. 100 de fer. De telle sorte que si l'on avait dosé cet élément sur le minerai exposé à l'air, on aurait trouvé :

Durée de l'exposition.	Fer p. 100.	Perte.
8 heures.	53,62	0,38
53 —	53,13	0,87
77 —	53,08	0,92

Ce sont là des écarts très importants que l'on évitera en conservant le minerai à l'abri de l'air humide.

Analyse complète.

1386. Nous supposons tout d'abord qu'il s'agit d'un *minerai pur* ; on prendra comme exemple un minerai peroxydé et hydraté de Bilbao dans lequel on déterminera :

La perte par calcination ;	La chaux ;
L'alumine ;	La magnésie ;
La silice ;	Le soufre ;
L'oxyde de fer ;	Le phosphore.
L'oxyde de manganèse ;	

ce qui suffit le plus souvent pour fermer l'analyse centésimale. Ces minerais sont généralement exempts d'arsenic, de cuivre¹, de plomb, de zinc, de baryte, etc.

¹ On rencontre parfois le cuivre en faibles proportions : de 0,01 à 0,100 p. 100.

Nous envisagerons ensuite le cas d'un minerai impur de la côte sud-est de l'Espagne, par exemple, contenant des proportions appréciables de toutes les impuretés signalées ci-dessus.

Enfin, nous examinerons les procédés qu'il conviendra de suivre pour le dosage éventuel des éléments plus rares et dont l'influence sur la qualité des minerais est moins importante, tout au moins quand ils ne s'y trouvent qu'en très faibles proportions, tels que :

L'antimoine ;	Le nickel ;
L'étain ;	Le cobalt ;
Le vanadium ;	Le chrome ;
Le titane ;	Les alcalis.

Analyse complète des minerais purs.

1387. A. Perte ou gain par calcination à l'air ou par grillage¹. — *Principe.* — C'est la perte de poids que subit le minerai sec quand on le chauffe au rouge cerise au contact de l'air et qu'on le maintient à cette température pendant quinze à vingt minutes ou pour mieux dire jusqu'à poids constant, c'est-à-dire jusqu'à ce que deux pesées consécutives donnent le même poids.

1388. Mode opératoire. — Opérer en double sur 1 gramme de minerai en poudre fine que l'on étend le mieux possible dans des plateaux de platine. On peut aussi prendre de bonnes capsules de porcelaine. On chauffe au moufle progressivement de façon à éviter toute perte par entraînement, quand l'eau combinée se dégage. Après quinze minutes de chauffage, on retire du feu, on place dans l'exsiccateur et on pèse. Si les pesées des deux prises donnent exactement le même poids, on peut en conclure que l'opération est terminée, car il serait bien rare que l'on obtint dans le cas contraire une concordance parfaite. Néanmoins, pour plus de sûreté on remet au feu et on chauffe au rouge cerise pendant cinq minutes de plus. On pèse de nouveau. Si les secondes pesées concordent parfaitement avec les premières, ce qui arrive généralement pour les minerais peroxydés que nous avons pris comme exemple, on note la perte par calcination.

¹ Nous appelons l'attention de nos collègues sur cette dénomination de *perte par grillage*. Ce terme nous semble de nature à éviter les équivoques résultant de l'insuffisance de l'expression *perte par calcination* ; cette dernière pouvant être effectuée à l'air ou en vase clos.

1389. Remarques. — I. La perte par calcination est le résultat de plusieurs actions diverses.

A. Pertes provenant :

1° Du dégagement de l'eau combinée ;

2° Du dégagement de l'acide carbonique ;

3° Du dégagement de l'oxygène pouvant exister dans le bioxyde de manganèse ;

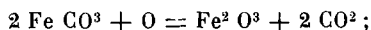


4° Du soufre des pyrites qui s'oxyde et forme des sulfates métalliques décomposés à leur tour en laissant des oxydes ;

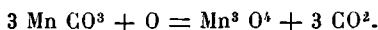
5° De la combustion de la matière organique.

B. Gain provenant :

1° De la peroxydation du fer existant à l'état de protoxyde ou combiné à l'acide carbonique, ou d'oxyde magnétique :



2° De l'oxydation du protoxyde de manganèse du carbonate de manganèse :



La détermination de la perte par grillage est bien suffisante pour les analyses industrielles ; elle facilite le calcul de l'analyse, car on peut compter le fer à l'état de peroxyde, le manganèse à l'état d'oxyde magnétique, tandis que la chaux et la magnésie sont comptées à l'état libre.

Dans certains cas il peut être intéressant de doser séparément l'acide carbonique, l'eau combinée et la matière organique. C'est une opération assez délicate qui peut être conduite comme suit :

1390. — II. *Dosage de l'acide carbonique.* — Au moyen de l'appareil MORIN et BOBIERRE ou de tout autre du même système. Il faut avoir soin de terminer l'attaque par l'acide en chauffant jusqu'à l'ébullition pour assurer la décomposition complète du carbonate de fer.

1391. — III. *Dosage de l'eau combinée.* — 1° Pour les minerais exempts de protoxyde de fer et de manganèse, de bioxyde de manganèse, d'acide carbonique, de pyrite et de matières organiques, la perte par grillage représente la teneur d'eau combinée.

2° *Dosage par différence.* — Dans les minerais peroxydés, il suffit de retrancher de la perte totale la teneur d'acide carbonique obtenue directement pour avoir approximativement l'eau combinée et la matière organique, cette dernière étant le plus souvent, dans de tels minerais, en proportion négligeable.

3° *Détermination directe.* — Dans un tube à boule en verre vert peu fusible, on chauffe jusqu'au rouge 1 gramme de minerai dans un courant d'air sec et on absorbe l'eau dégagée au moyen d'un tube à ponce sulfurique préalablement pesé. L'augmentation de poids représente l'eau combinée et l'eau provenant de la combustion de la matière organique.

1392. — IV. *Dosage de la matière organique.* — On emploie à cet effet les procédés suivis pour l'analyse élémentaire et on obtient ainsi :

1° L'acide carbonique provenant de la combustion de la matière organique et celui qui résulte de la décomposition des carbonates contenus dans le minerai.

Si de la teneur totale de l'acide carbonique on retranche celui qui provient des carbonates et obtenu comme il a été dit (§ 1390), il reste l'acide carbonique correspondant à la matière organique ;

$$\text{CO}^2 \text{ organique} \times 0,2727 = \text{carbone organique.}$$

$$\text{Carbone organique} \times \frac{3}{2} = \text{Matières organiques (ARNOLD).}$$

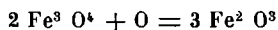
La différence entre la matière organique et le carbone organique représente l'eau organique.

2° L'eau provenant de la déshydratation du minerai et de la combustion de la matière organique.

Or, on vient de voir comment on peut calculer la teneur d'eau organique. On obtient donc par différence l'eau combinée.

1393. — V. Gain par grillage. — Dans certains cas, la perte par élimination des éléments volatils est plus faible que l'augmentation de poids résultant de la combinaison de l'oxygène avec le fer ou le manganèse. Dans ces conditions, il y a gain par grillage et on en tient compte dans l'analyse en considérant tous les éléments comme peroxydés et retranchant le gain par calcination.

Exemple : Oxyde magnétique pur Fe^3O^4 . Par grillage il donne Fe^2O^3 .



De telle sorte que 72,45 de fer correspondant à 100 d'oxyde magnétique fournissent 103,44 de peroxyde de fer.

1394. B. Dosage du fer. — Il porte sur une prise séparée, exactement comme il a été dit plus haut.

1395. C. Dosage du résidu insoluble et de la silice, de l'alumine, du manganèse, de la chaux, de la magnésie, du soufre, de l'acide phosphorique.

Ces divers corps sont dosés sur une seule prise de 10 grammes de minerai.

1396. Mode opératoire. — Peser 10 grammes de minerai que l'on place dans une capsule de porcelaine à fond plat et un peu grande, diamètre extérieur = 140 millimètres. On humecte avec 10 centimètres cubes d'eau et on délaye bien pour obtenir une bouillie claire sur laquelle on ajoute 20 centimètres cubes d'acide azotique fort et 80 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort. On couvre avec un entonnoir renversé et on chauffe progressivement au bain de sable en agitant fréquemment ; puis on laisse évaporer doucement à sec. A ce moment on

retire l'entonnoir et on chauffe un peu plus fortement, puis on laisse refroidir, on reprend avec 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort. Quand le résidu paraît désagrégé on étend avec de l'eau bouillante et on recueille le résidu insoluble sur un filtre en papier sans cendres placé dans un entonnoir dont la douille est engagée dans le col d'un ballon jaugé à un litre. On filtre et on lave avec de l'eau acidulée avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, de manière à avoir en tout (liqueur et eau de lavage) environ 400 centimètres cubes que l'on conserve.

Le résidu est séché, calciné et pesé. On obtient ainsi le résidu insoluble généralement blanc.

A. — Dans bien des cas, on peut se contenter de cette détermination il suffit alors de parfaire à un litre le volume de la liqueur filtrée et de doser les divers éléments comme il va être dit ci-dessous.

B. — Quand on doit déterminer la *silice pure*, on mélange le résidu siliceux avec six fois son poids de carbonates alcalins dans un creuset de platine et on chauffe jusqu'à fusion tranquille de la masse, au chalumeau ou au moufle, pour désagréger les silicates. Après refroidissement on reprend avec de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique au cinquième en faisant tomber la liqueur de reprise dans une capsule de porcelaine. On ajoute alors 10 à 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort et on évapore à sec comme ci-dessus pour insolubiliser la silice. On reprend avec 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort on étend avec de l'eau bouillante et on filtre sur un papier sans cendres en recevant la liqueur dans le ballon jaugé qui contient la portion principale de la dissolution ; on lave la silice qui est séchée, calcinée et pesée comme telle (Si O_2).

1397. Traitement de la liqueur filtrée. — On complète exactement à un litre à la température ambiante, on mélange bien par agitation et on verse dans un vase à précipité de 1 litre.

Au moyen de pipettes graduées on prélèvera :

100 c. c.	correspondant à 1 gramme pour doser le manganèse.
100 — —	1 — — l'alumine.
100 — —	1 — — la chaux et la magnésie.
200 — —	2 — — le soufre.
200 — —	2 — — le phosphore.

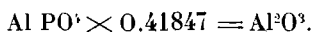
1398. Dosage du manganèse. — On prélève 100 centimètres cubes de la liqueur que l'on verse dans un ballon à fond plat de un litre, on

étend à 500 centimètres cubes avec de l'eau bouillante, on ajoute 10 grammes d'oxyde de zinc et on titre le manganèse comme il a été dit (voir § 1339).

1399. Dosage de l'alumine. Principe. — Précipiter les oxydes métalliques par l'ammoniaque et les traiter par fusion avec de la soude caustique qui dissout l'alumine. On précipite cette dernière sous forme de phosphate.

1400. Mode opératoire. — On prélève 100 centimètres cubes de liqueur et on les reçoit dans une capsule de porcelaine un peu grande, on ajoute un léger excès d'ammoniaque et on fait bouillir pendant quelques minutes, puis on filtre et on lave les oxydes de fer et d'alumine, etc. Le précipité est desséché et calciné. On recueille soigneusement la matière qui est écrasée au mortier d'agate, et traitée au creuset d'argent avec 5 grammes de soude pure, déshydratée par chauffage jusqu'à fusion tranquille, on ajoute alors les oxydes et on maintient la masse en fusion pendant 15 à 20 minutes en imprimant au creuset un petit mouvement de rotation pour faciliter la désagrégation. On laisse refroidir et on reprend par l'eau bouillante; on reçoit la liqueur de reprise dans une capsule de porcelaine. Si la liqueur clarifiée est colorée en vert par le manganate de soude, on ajoute quelques gouttes d'alcool et on fait bouillir. Quand la liqueur est décolorée¹, on filtre en recevant la liqueur dans un vase à précipité, on lave le résidu d'oxydes insolubles et on le rejette².

Dans la liqueur filtrée se trouve l'alumine sous forme d'aluminate de soude. On acidifie avec de l'acide chlorhydrique et on ajoute un léger excès de phosphate d'ammoniaque, puis on ajoute de l'ammoniaque en faible excès et on laisse déposer le phosphate d'alumine qui est filtré, lavé, séché, calciné et pesé.



1401. Remarque. — *Dosage de l'alumine par l'hyposulfite de soude* : prendre 100 centimètres cubes de la liqueur (correspondant à 1 gramme de minerai) étendre à 500 centimètres cubes avec de l'eau froide et neutraliser avec de l'ammoniaque. Ajouter ensuite 4 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort et 2 grammes de phosphate de sodium dissous dans l'eau, agiter jusqu'à redissolution du précipité formé. Ajouter alors 10 grammes d'hyposulfite de soude en dissolution dans un peu d'eau et 15 centimètres cubes d'acide acé-

¹ Une coloration jaune persistante révélerait la présence du chrome.

² Le cas échéant, ce précipité pourrait servir à doser le fer.

tique cristallisable. Chauffer à l'ébullition que l'on maintient pendant quinze minutes.

Filterer aussi rapidement que possible sur un filtre sans cendres; laver parfaitement avec de l'eau chaude, dessécher, calciner dans un creuset de porcelaine et peser le phosphate d'alumine : $Al PO_4 \times 0,41847 = Al_2O_3$.

En suivant strictement les indications ci-dessus on obtient du phosphate d'alumine bien blanc.

Des essais de contrôle effectués avec une liqueur ferrique à laquelle on avait ajouté des quantités connues d'alumine (0^{gr},025, 0^{gr},050, et 0^{gr},100), sous forme d'alun, nous ont montré que l'on obtenait exactement la proportion voulue d'alumine.

1402. Dosage de la chaux et de la magnésie. — Principe. — Séparer la chaux et la magnésie des oxydes de fer, de manganèse et d'alumine. Précipiter la chaux par l'oxalate d'ammoniaque et la magnésie à l'état de phosphate ammoniac-magnésien.

1403. Chaux. — Opérer sur 100 centimètres cubes de liqueur que l'on verse dans une fiole-poire de 500 centimètres cubes de capacité; on ajoute du brome pour colorer la liqueur en rouge et ensuite un excès d'ammoniaque. On fait bouillir de façon à précipiter les oxydes de fer, de manganèse et l'alumine; puis on filtre en recevant la liqueur dans une fiole-poire de 800 centimètres cubes de capacité. Il n'est pas nécessaire de pousser très loin le lavage, car il convient de dissoudre le précipité sur le filtre au moyen de 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique au demi et bouillant, puis de reprécipiter comme ci-dessus en recevant la seconde liqueur filtrée dans la fiole qui contient la première. On lave le précipité d'oxydes avec de l'eau bouillante, puis on le rejette¹.

Dans la liqueur filtrée ammoniacale, portée à l'ébullition, verser 10 centimètres cubes de solution saturée d'oxalate d'ammoniaque pour précipiter la chaux, faire bouillir pendant quelques minutes, laisser reposer et filtrer pour recueillir sur un filtre l'oxalate de chaux. Celui-ci est bien lavé à l'eau bouillante et on estime le poids de la chaux de diverses façons.

1404. A. Gravimétriquement. — a. Le précipité est séché, calciné au rouge vif et on pèse la chaux (CaO) résultant de la décomposition de l'oxalate.

b. On peut aussi transformer la chaux en sulfate.

1405. B. Volumétriquement. — Le filtre parfaitement lavé contenant

¹ Ce précipité pourrait servir au dosage de Mn ou Al²O³.

l'oxalate de chaux est jeté avec son contenu dans un ballon à fond plat de un litre. On ajoute 50 centimètres cubes d'acide sulfurique au cinquième qui décompose l'oxalate de chaux en donnant de l'acide oxalique et du sulfate de chaux. On étend à 400 ou 500 centimètres cubes avec de l'eau bouillante de façon à élever la température de la liqueur à 70 ou 80°. Cet on titre l'acide oxalique au moyen de la liqueur de permanganate employée pour le dosage du fer. Par une coïncidence heureuse, le titre du permanganate pour *chaux* est justement égal à la moitié du titre du permanganate pour le *fer*.

On ajoute le permanganate peu à peu et en agitant. Au début la réaction est paresseuse ; mais bientôt elle devient plus active. On arrête l'addition du caméléon quand on obtient une teinte rose persistante et très franche. La réaction est très nette.

1406. Magnésie. — On recherche la magnésie dans la liqueur filtrée. A cet effet, on concentre la liqueur s'il y a lieu (et c'est presque toujours nécessaire) pour l'amener à un volume de 100 à 200 centimètres cubes suivant la teneur présumée de magnésie. On rend fortement ammoniacal et dans la liqueur froide on ajoute un léger excès de phosphate d'ammoniaque. Par l'agitation il se forme de suite ou au bout de quelque temps un précipité plus ou moins abondant de phosphate ammoniaco-magnésien que l'on recueille et pèse comme il a été dit pour l'analyse des matériaux réfractaires.

1407. Remarques. — I. Pour gagner du temps, on peut doser la chaux, et la magnésie sur des prises séparées. On applique alors au mode opératoire les modifications suivantes.

1408. — A. *Chaux.* — On prélève 100 centimètres cubes de liqueur ; on y ajoute un excès d'ammoniaque et on porte à l'ébullition ; par filtration on sépare le précipité d'oxyde de fer et d'alumine ; puis, dans la liqueur filtrée, on précipite la chaux par une quantité connue et plus que suffisante d'acide oxalique correspondant à k , de telle sorte qu'il reste dans la liqueur un excès d'acide oxalique ; on porte le volume du liquide à 500 centimètres cubes et par filtration partielle on en prélève 400 centimètres cubes que l'on acidifie avec de l'acide sulfurique au cinquième et on y dose au moyen du caméléon l'acide oxalique restant soit k' .

Donc les $\frac{5}{4}$ de k' représentent le permanganate de potasse correspondant à l'acide oxalique qui n'a pas été employé pour la précipitation de la chaux.

Or le titre de caméléon t , pour chaux, est précisément la moitié du titre T pour fer. On peut, en employant pour les titrages la liqueur de permanganate qui sert pour le dosage du fer, obtenir la proportion de chaux.

$$\left(k - \frac{5k'}{4}\right) t = \text{CaO.}$$

Nota. — Il est important de faire une double précipitation pour l'oxyde de fer et l'alumine, car le premier précipité retient encore une proportion notable de chaux.

1409. — *B. Magnésie.* — On prélève 100 centimètres cubes de liqueur, on ajoute du brome pour teinter la solution, puis 100 centimètres cubes d'oxalate d'ammoniaque et un excès d'ammoniaque et on fait bouillir pour précipiter tout à la fois les oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium et la chaux sous forme d'oxalate. On filtre.

Si la proportion de magnésie est assez forte, on se trouve bien de dissoudre le précipité et de le reformer de nouveau par l'ammoniaque. On filtre une seconde fois et dans la liqueur concentrée s'il y a lieu et froide, on précipite la magnésie comme ci-dessus au moyen du phosphate d'ammoniaque.

1410. Dosage du soufre. — On prélève 200 centimètres cubes correspondant à 2 grammes de minerai ; on verse la liqueur dans une fiole-poire de 500 centimètres cubes et on porte à l'ébullition ; puis, on y verse 10 centimètres cubes de solution de chlorure de baryum à 10 p. 100. On recueille le sulfate de baryte formé ainsi qu'on l'a déjà vu (§ 1336 et suivants).

1411. Dosage du phosphore. — Prélever 200 centimètres cubes de liqueur que l'on place dans une capsule de porcelaine, on ajoute un léger excès d'ammoniaque, on fait bouillir et on filtre le précipité d'oxydes contenant la totalité de l'acide phosphorique¹, on le dissout sur filtre par l'acide azotique étendu bouillant, on neutralise, etc., comme on l'a vu à propos du dosage du phosphore dans les minerais qui ne sont pas complètement attaqués par les acides.

1412. Remarques générales. — I. Il est évident que l'on peut, suivant la teneur présumée des éléments à doser, faire varier les quantités de liqueur prises pour les essais.

Pour les minerais phosphoreux, par exemple, on prendra seulement 50 centimètres cubes (0^{gr},500) ou 100 centimètres cubes (1 gramme) de la liqueur, de même que l'on pourra opérer sur 400 centimètres cubes (4 grammes) lorsque la teneur de phosphore sera très faible.

Dans le cas où l'on ne traitera que 50 centimètres cubes de liqueur, il sera préférable de faire le dosage en double.

1413. — II. Il est prudent de conserver toujours une portion de la liqueur afin de pouvoir recommencer, le cas échéant, une ou plusieurs déterminations.

¹ La coloration bleue de la liqueur révélerait la présence du cuivre ou du nickel.

1414. Exemples d'analyses.

A. B. Minerais de Bilbao (variété Rubio).

C. Minerai de Grèce (Seriphos rouge).

D. Minerai d'Aguilas (Espagne).

Analyses faites sur le minerai desséché à 100°.

Analyses de L. CAMPREDON.

CORPS DOSÉS	A	B	C	D ¹
Perte par grillage	8,50	9,00	12,20	13,60
Silice	12,72	8,95	5,30	4,75
Alumine	2,58	3,00	1,20	1,50
Peroxyde de fer	74,39	74,64	68,91	65,77
Oxyde rouge de manganèse	1,04	1,38	3,60	2,41
Chaux	0,36	1,40	6,70	9,00
Magnésie	0,30	1,40	1,96	2,81
Soufre	0,06	0,08	0,02	0,07
Acide phosphorique	0,06	0,045	0,05	0,035
Correspondant à :	100,01	99,895	99,94	99,945
Fer.	52,02	52,20	48,19	46,00
Manganèse	0,75	1,00	2,60	1,75
Phosphore	0,026	0,020	0,023	0,075
Cuivre	0,008	0,025	0,010	non dosé
Humidité	10,50	12,20	*7,50	»

¹ Une analyse faite par MM. PATTINSON, de Newcastle, sur une partie de l'échantillon prélevé contradictoirement a donné pour ce minerai : SiO₂ 4,83 ; Fe 46,20 ; Mn 1,70.

1415. Minerai de Bilbao. — Analyse complète (par M. RILEY).

CORPS DOSÉS	A	OBSERVATIONS
Eau combinée	10,58	
Acide carbonique	0,00	
Silice	9,50	
Alumine	2,22	
Peroxyde de fer	76,93	(Fer 53,85)
Oxyde rouge de manganèse	0,57	
Chaux	Traces.	
Magnésie	0,23	
Soufre	0,03	
Acide phosphorique	0,03	(Ph. 0,021)
Acide arsénique	»	
Cuivre	non dosé.	
	100,11	

Analyse des minerais impurs.

1416. On dosera :

Perte par grillage ;	Cobalt ;
Fer ;	Nickel ;
Silice et résidu siliceux ;	Cuivre ;
Alumine ;	Plomb ;
Manganèse ;	Soufre ;
Chaux ;	Phosphore ;
Magnésie ;	Arsenic ;
Zinc ;	Baryte.

1417. *Perte par grillage.* — Elle est déterminée exactement comme il a été dit pour les minerais purs.

1418. *Résidu siliceux et silice.* — Dosés sur 10 grammes de minerai pulvérisé finement de la même façon que pour les minerais purs.

On recueille de même les liqueurs filtrées dans lesquelles on dose la plupart des autres éléments.

1419. Remarque. — Dans le cas où le minerai contiendrait des proportions assez importantes de plomb et de baryte en même temps que des sulfures ou sulfates le résidu siliceux et la silice pourraient entraîner le sulfate de plomb et le sulfate de baryte.

1420. — 1° *Sulfate de plomb.* — La silice est traitée par une solution d'acétate d'ammoniaque qui dissout le sulfate de plomb. La liqueur filtrée est additionnée de chromate de potasse et on recueille le chromate de plomb.

1421. — 2° *Sulfate de baryte.* — Le résidu traité par l'acétate d'ammoniaque est desséché, calciné et fondu avec cinq fois son poids de carbonate de soude ; on reprend par l'eau et on recueille sur filtre le carbonate de baryte qui est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué ; dans la liqueur, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique et on sépare par filtration le sulfate de baryte.

1422. Dosage du fer. — On fera quatre déterminations sur des prises séparées : deux par le caméléon, deux par le chlorure stanneux et on prendra la moyenne des résultats obtenus.

1423. Dosage de l'alumine, chaux, magnésie, soufre. — Suivant les méthodes indiquées pour l'analyse des minerais purs.

1424. Dosage de la baryte et du manganèse. — La même prise de 100 centimètres cubes sert pour le dosage de ces éléments. La liqueur

prélevée, introduite dans une fiole-poire de 250 centimètres cubes, est portée à l'ébullition et additionnée de 2 à 3 centimètres cubes d'acide sulfurique au 1/5; on maintient à l'ébullition pendant quelques minutes et s'il se forme un précipité de sulfate de baryte on le recueille sur un filtre sans cendres en recevant la liqueur dans un ballon à fond plat de un litre.

Le sulfate de baryte, dûment lavé, est séché, calciné et pesé.

Dans la liqueur on dose le manganèse par le procédé déjà décrit au moyen du permanganate de potasse titré.

1425. Dosage du zinc, du nickel et du cobalt. — On opère sur 200 centimètres cubes de la liqueur d'attaque correspondant à 2 grammes de métal que l'on verse dans un ballon à fond plat de 1 litre, on neutralise exactement avec de l'ammoniaque, puis on ajoute de l'acétate d'ammoniaque en se conformant à ce qui a été dit pour le dosage gravimétrique du manganèse (voir § 1893). On fait bouillir et on sépare par filtration : d'un côté les oxydes de fer et d'alumine, les acides phosphorique et arsénique qui sont reçus sur le filtre, d'autre part le manganèse, le zinc, les terres alcalines, etc., dans la liqueur acétique. Celle-ci est additionnée de 5 centimètres cubes d'acide acétique. On chauffe à 70° C. et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le zinc le cuivre, le nickel et le cobalt¹.

La couleur du précipité fournit des indications précieuses.

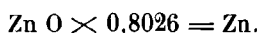
1426. A. S'il est bien blanc on peut le considérer comme formé uniquement de sulfure de zinc. Dans ce cas, on le reçoit sur un filtre ; on le lave à l'eau chaude chargée d'hydrogène sulfuré ; on le sèche, on le calcine et on le pèse sous forme d'oxyde de zinc.

1427. B. S'il est brun, ce peut être un mélange de sulfure de zinc avec des sulfures de plomb, de cuivre, de nickel ou de cobalt.

Dans ce cas on le sépare par filtration, puis on le redissout sur le filtre par addition d'acide azotique bouillant, on chasse par évaporation avec quelques gouttes d'acide sulfurique l'excès d'acide nitrique. Après refroidissement on reprend par l'eau et on sépare, s'il y a lieu, par filtration le sulfate de plomb formé. Dans la liqueur étendue et chauffée à 70° C. on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le cuivre. Dans la liqueur dont on a éliminé le cuivre par filtration, ou qui n'a pas précipité par l'hydrogène sulfuré, on ajoute de l'ammoniaque

¹ En liqueur acétique, le manganèse n'est pas précipité.

jusqu'à réaction alcaline, et on réalise de la sorte la précipitation des métaux du quatrième groupe. Si le précipité est blanc, c'est la preuve qu'il ne contient que du sulfure de zinc. Dans ce cas il suffit de le filtrer et de le traiter comme ci-dessus. Si le précipité est brun, il peut renfermer également du sulfure de nickel et de cobalt. On le recueille et sur le filtre on le dissout par l'acide chlorhydrique. La solution est concentrée de manière à enlever la majeure partie de l'acide, puis on ajoute un excès de potasse caustique qui précipite les oxydes de nickel et de cobalt tandis que le zinc reste en dissolution. On fait chauffer, on étend avec de l'eau et on filtre. Comme les oxydes précipités retiennent du zinc, on les dissout dans l'acide chlorhydrique et on recommence le traitement par l'hydrate alcalin. La solution alcaline de zinc est acidifiée par l'acide acétique, puis on y fait passer l'hydrogène sulfuré en chauffant à 70° C. et on précipite le sulfure de zinc qui est bien blanc ; celui-ci est filtré, séché, calciné et pesé et l'on obtient de l'oxyde de zinc :



Quant aux oxydes de nickel et de cobalt, on les dessèche, calcine et réduit par un courant d'hydrogène. On pèse et on obtient le nickel et le cobalt.

Les deux métaux sont dissous dans l'acide chlorhydrique fort, on évapore la majeure partie de l'acide, on rend alcalin, on neutralise avec un excès de potasse, puis on acidifie avec l'acide acétique, on ajoute de l'azotite de potasse et on laisse déposer pendant vingt-quatre heures. Si le cobalt était présent, il se sépare sous forme d'azotite double de cobalt et de potasse qui est recueilli sur un filtre, lavé avec une solution d'acétate de potasse. Le nickel est resté dans la liqueur où on le précipite par addition de potasse caustique. On a ainsi de l'oxyde de nickel qui est filtré, lavé, calciné et pesé comme oxyde de nickel.

Quant au composé cobaltique resté sur le filtre on le calcine, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on le précipite au moyen de la potasse caustique, puis il est filtré, lavé, séché, calciné dans un courant d'hydrogène et pesé comme cobalt.

1428. Nota. — On peut se contenter le plus souvent de doser le cobalt ; et on obtient le nickel en retranchant le poids de cobalt de celui que l'on a trouvé pour les deux métaux réunis, à moins que l'on ne préfère doser le nickel et obtenir le cobalt par différence.

1429. Dosage du phosphore et de l'arsenic. — Opérer sur 200

centimètres cubes de liqueur (correspondant à 2 grammes de minerai), que l'on place dans une capsule de porcelaine. On évapore presque à sec ; à ce moment on ajoute 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort, pour dissoudre les oxydes qui auraient pu se former sur le bord de la capsule ; on transvase dans une capsule plus petite en lavant de manière à obtenir un volume de liqueur de 50 centimètres cubes.

On procède alors à la réduction du fer par l'hyposulfite de soude, etc., comme il sera dit (§ 1630 et suivants) pour le dosage du phosphore et arsenic dans les fontes.

1430. Dosage du cuivre et du plomb. — Opérer sur 200 centimètres cubes de liquide que l'on introduit dans une fiole-poire de 500 centimètres cubes. On neutralise à peu près par addition d'ammoniaque étendue et on ajoute ensuite 50 centimètres cubes de solution aqueuse d'acide sulfureux pour réduire le fer au minimum ; on maintient pendant dix à quinze minutes à une douce chaleur ; la liqueur se décolore et on porte ensuite à l'ébullition pour chasser l'excès d'acide sulfureux ; puis, à une température voisine de 70° C. on fait passer pendant dix minutes environ un courant d'hydrogène sulfuré. S'il existe des métaux des cinquième et sixième groupes, ils se précipitent à l'état de sulfures.

On laisse déposer et on filtre ensuite sur un petit filtre sans cendres ; le précipité est lavé avec de l'eau contenant de l'hydrogène sulfuré, puis on perce le filtre et on fait tomber le précipité dans une petite capsule de porcelaine où on le traite par l'acide nitrique, et on évapore presque jusqu'à sec en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique. Le plomb, séparé sous forme de sulfate de plomb, est pesé tandis que dans la liqueur sulfurique contenant le cuivre on précipite celui-ci à l'ébullition par l'hyposulfite de soude, puis on continue comme on l'a déjà vu pour le dosage volumétrique du cuivre, par l'iodure de potassium et l'hyposulfite de soude.

1431. Remarques. — Cet essai est très important et fertile en indications intéressantes.

1° Les sulfures métalliques recueillis sur filtre peuvent être traités par une solution étendue de potasse caustique qui dissout le sulfure d'arsenic ; on acidifie la solution avec l'acide chlorhydrique et on observe s'il se forme un précipité de sulfure d'arsenic dont l'abondance fournit un contrôle approximatif des résultats obtenus par la méthode ci-dessus. En outre si le précipité était orangé au lieu d'être jaune, on pourrait conclure à la présence de l'antimoine.

2° La liqueur séparée par filtration des sulfures et, par suite, exempte d'arsenic, pourra être utilisée pour le dosage du phosphore. A cet effet, on y ajoute 5 centimètres cubes de perchlorure de fer exempt de phosphate,

et on neutralise par le carbonate de chaux précipité pur, etc., comme il est décrit pour le dosage du phosphore par la méthode Pattinson modifiée par l'auteur (voir § 1630 et suivants).

1432. Exemples d'analyses.

Minerai de Porman.

(M. PATTINSON.)

Eau combinée	8,80
Acide carbonique	0,38
Silice	12,35
Peroxyde de fer	70,21
Bioxyde de manganèse	1,46
Alumine	3,22
Chaux	0,66
Magnésie	0,04
Oxyde de zinc	1,23
Oxyde de plomb	1,21
Oxyde de cuivre	0,03
Soufre	0,24
Phosphore	0,03
Arsenic	0,09
	<hr/>
	99,97

Minerais côte sud-est de l'Espagne.

Colorado (L. CAMPREDON).

Perte par grillage	10,30
Silice	6,62
Alumine	1,38
Peroxyde de fer	69,79
Oxyde rouge de manganèse	4,30
Chaux	0,70
Magnésie	0,92
Soufre	0,14
Acide phosphorique	0,05
Cuivre	0,031
Arsenic	0,033
Oxyde de zinc	5,06
Oxyde de plomb	0,66
	<hr/>
	99,984

**Dosage de petites quantités de plomb, cuivre, zinc,
dans les minerais de fer.**

1433. Les deux méthodes suivantes conduisent à de bon résultats, nous

les employons concurremment pour des analyses importantes ; les chiffres obtenus concordent généralement à très peu de chose près.

1434. 1^{re} Méthode. — Attaquer 5 grammes de minerai par l'eau régale (20 centimètres cubes acide azotique + 50 centimètres cubes acide chlorhydrique). Évaporer à sec, reprendre par 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort, filtrer dans une fiole-poire de 600 centimètres cubes, laver soigneusement le résidu avec de l'eau chaude chlorhydrique.

La liqueur filtrée est neutralisée par l'ammoniaque, rendue acide par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique au demi et portée à l'ébullition. Le fer est réduit par 4 à 5 centimètres cubes de bisulfite de sodium (la quantité de bisulfite est proportionnelle au fer et à l'acidité de la liqueur, aussi est-il bon de neutraliser le liquide et d'ajouter ensuite une quantité connue et toujours la même d'acide chlorhydrique).

Après avoir chassé l'acide sulfureux par une ébullition prolongée, laisser refroidir, neutraliser par l'ammoniaque rendre acide par 30 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable, laisser refroidir et faire passer à froid un courant d'hydrogène sulfuré pour séparer : plomb, cuivre, zinc, arsenic, antimoine, etc., à l'état de sulfures. Laisser déposer, filtrer sur un filtre sans plis, laver les sulfures à l'eau froide acétique chargée d'hydrogène sulfuré.

Le filtre contenant les sulfures est percé, et ces derniers sont chassés dans un vase de Bohême par un jet de pissette ; le filtre est lavé à l'acide azotique chaud. La liqueur additionnée de 10 centimètres cubes d'acide sulfurique au demi est évaporée jusqu'à fumées blanches.

Reprendre par l'eau, filtrer le sulfate de plomb qui est dissous sur filtre par l'acétate d'ammoniaque bouillant ; ensuite le plomb est précipité par le bichromate de potassium, filtré sur filtres tarés, séché et pesé :

$$\text{PbCrO}_4 \times 0,64 \times 20 = \text{Pb}\%.$$

La liqueur séparée du sulfate de plomb est traitée par l'hydrogène sulfuré pour séparer le cuivre et les métaux précipitables, les sulfures sont recueillis sur filtre, lavés, séchés et calcinés le cuivre est titré par l'iodure de potassium et l'hyposulfite.

La liqueur débarrassée du plomb, du cuivre, de l'arsenic, de l'antimoine est portée à l'ébullition pour chasser l'hydrogène sulfuré, peroxydée par 5 centimètres cubes d'acide azotique, traitée par l'ammoniaque

pour séparer le peu de fer entraîné au début par les sulfures et filtrée. Le zinc est titré dans le liquide froid par le sulfure de sodium.

Exemple d'analyse.

Plomb	1,33	p. 100
Cuivre	0,338	—
Zinc	0,56	—

1435. 2^e Méthode. — Attaquer 5 grammes de minerai par l'eau régale évaporer à sec, reprendre par 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort, étendre, filtrer le résidu siliceux qui est lavé à l'eau chaude chlorhydrique.

Evaporer une deuxième fois la liqueur à sec, chasser tout l'acide azotique, reprendre par 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique densité 1,12 (soit 2/3 acide chlorhydrique fort, 1/3 eau); verser dans la boule de l'appareil de Rothe modifié par M. Carnot et opérer la séparation du fer par l'éther.

La liqueur chlorhydrique contenant : le plomb, le zinc, le cuivre, etc., est mise à évaporer avec 10 centimètres cubes d'acide sulfurique au demi jusqu'à production de fumées blanches.

Reprendre par l'eau, filtrer le sulfate de plomb et continuer l'analyse comme dans la première méthode.

Dosage des éléments rares ou d'importance secondaire.

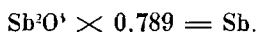
1436. Nous classerons dans cette catégorie :

- | | |
|---------------|--------------|
| L'antimoine ; | Le cobalt ; |
| Le vanadium ; | Le chrome ; |
| Le titane ; | Les alcalis. |
| Le nickel ; | |

1437. Dosage de l'antimoine. Principe. — Séparer l'antimoine sous forme de sulfure que l'on oxyde et pèse à l'état d'antimoniate d'oxyde.

Il se rencontre très rarement dans les minerais de fer. Le cas échéant, on opérera sur une portion de la dissolution correspondant à 2 ou 3 grammes de minerai ; on réduira le fer au minimum et on précipitera par l'hydrogène sulfuré comme il a été dit pour le dosage du plomb et du cuivre. Le précipité de sulfures est recueilli, filtré, lavé et traité à une douce chaleur par une solution de potasse à 10 p. 100 qui dissout les sulfures d'antimoine et d'arsenic. On filtre, puis la liqueur contenant

les sulfures de ces métaux est acidifiée par l'acide chlorhydrique et on recueille sur filtre les sulfures d'antimoine et d'arsenic. On élimine ce dernier sulfure par digestion avec une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque, puis on lave et on détache les autres sulfures qui sont humectés avec quelques gouttes d'acide azotique ; on évapore à siccité, on calcine et on obtient ainsi de l'oxyde d'antimoine.



Dosage du vanadium.

1438. Fondre 5 grammes de minerai mélangé à 5 grammes de carbonates alcalins et 5 grammes de peroxyde de sodium. Opérer dans une capsule de platine. Reprendre par l'eau bouillante, filtrer. Le vanadium passe dans le filtrat à l'état de vanadate alcalin.

Évaporer à plusieurs reprises avec 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, afin de réduire le vanadium. Après la troisième évaporation, ajouter 40 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu (1 : 1) et évaporer à fumées blanches d'acide sulfurique. Laisser refroidir, ajouter 100 centimètres cubes d'eau, chauffer pour dissoudre les sulfates ; faire tomber dans une fiole-poire de 500 centimètres cubes ; diluer à 250 centimètres cubes environ, titrer à 80°C. avec du permanganate de potassium dont on a préalablement déterminé le titre en opérant sur une quantité connue de vanadate d'ammonium. La fin de la réaction est marquée très nettement par l'apparition de la teinte rose de permanganate, lorsqu'on opère à chaud ; à froid la réaction est plus lente et, si l'on n'y prend garde, on peut arrêter l'addition de permanganate avant que l'oxydation du vanadium ne soit complète.

Cette méthode a été décrite avec tous les détails nécessaires par M. Edm. Campagne pour le dosage du vanadium dans les produits sidérurgiques.

Dosage du titane.

1439. Le titane existe dans un grand nombre de minerais, depuis des traces jusqu'à 10 ou 45 p. 100 dans les minerais de fer titanifères.

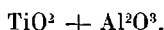
Nous allons examiner le dosage du titane en l'absence du phosphore et ensuite en présence de ce métalloïde, ce qui complique très sérieusement les opérations.

1440. *Dosage du titane en l'absence du phosphore.* — Fondre 1

à 2 grammes de minerai, suivant la richesse présumée en titane, au moyen de 5 à 10 grammes de bisulfate acide de potassium. Opérer dans un creuset de platine. Laisser refroidir, reprendre par l'eau chaude et 10 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu (1 à 1). Filtrer la silice que l'on volatilise avec l'acide fluorhydrique et quelques gouttes d'acide sulfurique, s'il reste un résidu on le fondra avec 1 gramme de bisulfate et joindra la liqueur de reprise à la précédente.

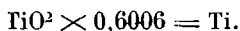
Neutraliser la liqueur au moyen de l'ammoniaque; acidifier par 4 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort. Ajouter alors 10 grammes d'hyposulfite de soude en solution dans un peu d'eau et 15 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable. Chauffer à l'ébullition que l'on maintient pendant quinze minutes.

Filtrer aussi rapidement que possible sur un filtre sans cendres; laver parfaitement avec de l'eau chaude, dessécher, calciner et peser.



Le précipité renfermant l'acide titanique et l'alumine est fondu au creuset d'argent avec la potasse caustique, on reprend par l'eau chaude, filtre; le titanate de potassium reste sur le filtre et l'aluminate passe dans la liqueur.

Acidifier le filtrat par l'acide chlorhydrique; ajouter un excès de carbonate d'ammoniaque pour précipiter l'alumine que l'on recueille sur filtre, dessèche, calcine et pèse.

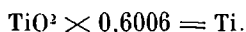


1441. Remarque. — On pourrait fondre le précipité de $\text{TiO}^2 + \text{Al}^2\text{O}^3$ avec du bisulfate de potassium, reprendre par l'eau et l'acide sulfurique; ajouter du peroxyde de sodium qui, en présence de TiO^2 , développe une coloration jaune orangé dont on compare l'intensité à des liqueurs types dont on connaît la teneur en TiO^2 .

1442. Dosage du titane en présence du phosphore. — Opérer comme il vient d'être dit jusque et y compris la précipitation par l'hyposulfite en liqueur acétique. Le précipité obtenu est ici un phosphotitanate de fer et d'alumine dans lequel il s'agit de doser le titane.

Fondre le précipité avec la potasse dans un creuset d'argent. Reprendre par l'eau, filtrer; le titanate acide de potassium et l'hydrate ferrique restent sur le filtre, l'alumine et le phosphate passent dans la liqueur.

Laver le précipité à l'eau bouillante, sécher, calciner et peser. Fondre au bisulfate, afin de mettre le titane en solution, reprendre par l'eau sulfurique. Neutraliser et précipiter par l'hyposulfite comme il a été dit, nous obtenons ici, en l'absence d'alumine et d'acide phosphorique, de l'acide titanique pur, que l'on sèche, calcine et pèse.



1443. Dosage du nickel et du cobalt. — On suivra pour le dosage et la séparation de ces métaux la méthode indiquée pour l'analyse des minerais impurs.

1444. Dosage du chrome. — On trouvera rarement le chrome dans les minerais de fer. Le cas échéant on le dosera facilement par le procédé déjà décrit à propos de la détermination du chrome dans le fer chromé. Seulement avec les minerais pauvres en chrome on prendra de 2 à 5 grammes de matière que l'on fondra avec 10 à 15 grammes de peroxyde de sodium.

La coloration jaune de la liqueur de reprise indiquera déjà la présence du métal que l'on recherche.

En résumé, on reprendra la masse fondue par l'eau, on fera bouillir pendant dix minutes, puis on filtrera pour séparer les oxydes de fer, de manganèse, etc. La liqueur jaune contenant le chromate de sodium sera acidifiée avec l'acide sulfurique; on ajoutera un excès de liqueur de MOHR et on déterminera le volume de permanganate correspondant au fer peroxydé par l'acide chromique.

Titre caméléon pour fer $\times 0,31 =$ Titre caméléon pour chrome.

1445. Dosage des alcalis. — Opération très nette et très simple en suivant la méthode LAWRENCE SMITH quelque peu modifiée par l'auteur et décrite dans tous ses détails à propos du dosage des alcalis dans les terres réfractaires (voir § 600 et suiv.).

MINERAIS FLUORIFÈRES

1446. Dosage du fluor (par le procédé de M. CARNOT¹).

Principe du procédé. — Séparer le fluor par distillation, en présence de la silice et de l'acide sulfurique, à l'état de fluorure de silicium que

¹ *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1893, p. 71 et suiv. — *Recueil de procédés de dosages pour l'analyse des combustibles, minerais de fer, etc.*, par ARTH, p. 143 et suiv.

l'on reçoit dans une solution de fluorure de potassium. Il se forme du fluosilicate de potasse qui est recueilli sur un double filtre taré ; on sèche et on pèse : $2 \text{ KFl. Si Fl.} \times 0,3451 = \text{Fl.}$

Mode opératoire. — Prendre de 2 à 6 grammes de minerai contenant de 2 à 0,2 p. 100 de fluor et le mélanger intimement dans un mortier d'agate avec 2 ou 3 grammes d'un mélange formé de 5 parties de quartz finement pulvérisé et 1 partie de silice précipitée, calcinée, bien pure.

Le tout est introduit dans un ballon de verre de 150 centimètres cubes de capacité ; on ajoute 40 centimètres cubes d'acide sulfurique fort, préalablement bouilli et refroidi ; puis on chauffe au bain de sable à la température de 160°C. (aussi exactement que possible).

Le ballon d'attaque est muni d'un bouchon de caoutchouc percé de deux trous dans lesquels passent :

1° Un tube de verre coudé à angle droit, plongeant dans le liquide du ballon, et servant à amener un courant d'air sec :

2° Un tube de dégagement, recourbé à angle droit et portant sur sa branche horizontale une ampoule destinée à retenir les vapeurs condensées. Ce tube de dégagement débouche sous le mercure contenu dans une éprouvette de verre. Au dessus du mercure on place environ 20 centimètres cubes de solution neutre de fluorure de potassium. A travers l'appareil on fait passer, bulle à bulle, un courant d'air sec. On maintient la température à 160°C. Le fluorure de silicium se dégage ; il est entraîné par le courant d'air. On reconnaît que l'opération est achevée à ce que l'on ne voit plus de bulles adhérer aux parois du ballon d'attaque.

La solution du fluorure de potassium, tenant en suspension le fluosilicate de potasse, est versée, par décantation, dans un vase à précipités ; on lave deux ou trois fois le mercure avec quelques centimètres cubes d'eau distillée ; on ajoute à la liqueur (dont le volume ne doit pas dépasser 100 centimètres cubes) un égal volume d'alcool à 90° et on laisse déposer deux ou trois heures.

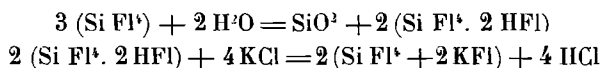
A ce moment, on recueille le précipité sur un double filtre taré et on le lave, par décantation, avec de l'eau alcoolisée ; puis on sèche à 100°C. et on pèse.

Observations. — Il faut avoir bien soin de dessécher préalablement toutes les parties de l'appareil qui doivent se trouver en contact avec le fluorure du silicium afin d'éviter la décomposition de ce dernier avec formation de silice.

Remarque. — M. L. PENFIELD a proposé de rendre le procédé ci-dessus

volumétrique en recevant le fluorure de silicium dans une solution neutre de chlorure de potassium additionnée de son volume d'alcool.

Les réactions suivantes montrent qu'il se forme de l'acide chlorhydrique dont on détermine la quantité alcalimétriquement.



L'attaque est conduite de la même façon que par le procédé de Carnot.

1447. Dosage de la silice. — Quand on attaque un minerai fluorifère par l'acide chlorhydrique et que l'on évapore à sec, la totalité du fluor se volatilise sous forme de fluorure de silicium (Si Fl^v) entraînant, par conséquent, une proportion déterminée de silicium.

On pourra rétablir la teneur réelle de silice en attaquant le minerai dans une capsule de platine pour demeurer assuré que le silicium dégagé n'a pas été emprunté aux parois du vase d'attaque, ainsi que cela pourrait se produire si l'on opérait dans le verre ou la porcelaine. On continuera l'opération comme s'il s'agissait d'un minerai exempt de fluor et on notera la teneur de silice.

Puis, ayant déterminé comme ci-dessus la teneur du minerai en fluor on calculera la quantité de silice éliminée par le fluor.

Dans Si Fl^v, 1 de fluor correspond à 0,368 de Si
— 1 — 0,789 de SiO^v.

Il suffira donc de multiplier par 0,789 la teneur de fluor et d'ajouter le produit au chiffre fourni par le dosage direct de la silice. On obtiendra de la sorte la *silice totale*.

Interprétation des résultats.

1448. Au point de vue industriel et *métallurgique* nous considérons qu'il est généralement suffisant de présenter les résultats des analyses des minerais de fer et de manganèse ainsi que nous l'avons fait dans les analyses citées ci-dessus.

L'indication de la *perte par grillage* facilite singulièrement le travail car elle permet d'éviter le dosage distinct de l'eau combinée, de l'acide carbonique et de la matière organique. En outre, dans la plupart des cas il est inutile de rechercher l'état d'oxydation du fer et du manganèse. De même qu'il importe peu de savoir si le soufre existe à l'état de sulfure

ou de sulfate. Au point de vue sidérurgique la distinction est indifférente

Néanmoins, si le chimiste doit donner l'analyse centésimale en présentant chaque corps sous son état réel de combinaison, il étudiera attentivement le minerai chimiquement et mécaniquement.

Il est bien difficile de citer pour cela des règles précises, car le mode opératoire variera, dans chaque cas, suivant la nature du minerai examiné.

MARCHÉ DES MINÉRAIS DE FER ET DE MANGANÈSE

1449. Conditions de vente. — Les minerais de fer et de manganèse sont payés suivant les teneurs d'éléments utiles, avec majoration ou minoration pour les teneurs trouvées au-dessus et au-dessous des chiffres de base.

On tient compte également de la proportion de silice.

Quant aux éléments nuisibles tels que : *phosphore, soufre, cuivre, arsenic*, ils ne doivent pas dépasser des teneurs *maxima* prévues au contrat.

1450. Exemple. — Conditions d'un contrat pour l'achat d'un minerai manganésifère de Carthagène (Espagne).

	Base.	Écart.		
Fer.	20 p. 100	± 0 fr. 30	par unité et par tonne.	
Manganèse . . .	20 —	± 0 fr. 80	—	—
Silice.	8 —	± 0 fr. 20	—	—
Phosphore . . .	< 0,030	•		

En général, les minerais sont achetés secs, c'est-à-dire que l'on déduit du poids brut constaté au déchargement la quantité d'humidité trouvée à l'analyse.

1451. Echantillonnage et analyse. — L'analyse est faite sur le minerai desséché à 100°C. ; elle porte sur les échantillons prélevés contradictoirement par le vendeur et l'acheteur au moment de la livraison.

Nota. — A côté du résultat fourni par l'analyse du minerai desséché, le chimiste pourra indiquer aussi (pour les éléments principaux) les teneurs sur le minerai non desséché. Ces dernières sont obtenues par le calcul.

A cet effet on retranche de 100 la teneur d'humidité trouvée, on multiplie, par le nombre qui en résulte, la teneur de l'élément cherché déterminé sur le minerai sec et on divise par 100.

Exemple. — Un minerai a donné :

Fer sur le minerai sec	= 50,00 p. 100.
Humidité	= 10,00 —
Fer sur minerai non desséché = $\frac{(100 - 10) 50}{100}$	= 45,00 —

1452. Remarques. — I. Pour les minerais de manganèse proprement dits, le prix des unités de manganèse en plus ou en moins du chiffre de base est voisin de 1 fr. 25 par unité et par tonne de minerai.

1453. — II. Pour les minerais de chrome, le prix de l'unité du sesquioxyde de chrome, dans les mêmes conditions que pour les minerais de manganèse, est voisin de 2 fr. 50.

Analyse des fondants.

1454. Les principaux fondants employés par le sidérurgiste pour la fabrication de la fonte, de l'acier et du fer sont :

La *castine*, calcaire ou carbonate de chaux ;

Le sable siliceux ;

Le minerai de fer ;

L'analyse de ces diverses matières a été décrite avec tous les détails voulus relativement à l'examen des matériaux réfractaires (voir première partie, chapitre v). Nous n'y reviendrons pas.

1455. Remarque. — On emploie parfois aussi de petites quantités de spath fluor et de chlorure de calcium pour donner plus de fluidité aux laitiers ou pour faciliter la désulfuration.

PRODUITS INTERMÉDIAIRES ET PRODUITS FINIS

1456. Avant-propos. — L'analyse chimique de la fonte du fer et de l'acier, alliés, à dessein ou involontairement, à des doses plus ou moins fortes de métalloïdes et métaux étrangers, est de la plus haute importance. En effet la plupart de ces éléments additionnels influent sur les propriétés physico-mécaniques des produits sidérurgiques et, par suite, sur les emplois ultérieurs du métal.

Nous examinerons le dosage ou la recherche de chacun des divers éléments suivants :

I. Fe	VII. Si	XIII. Ni	XIX. Oxydes	XXIII. Az
II. C	VIII. Cu	XIV. Co	et scories.	XXIV. Bo
III. Mn	IX. Sb	XV. W	XX. Ca	XXV. Ag
IV. S	X. Sn	XVI. Mo	XXI. Mg	XXVI. Au
V. Ph.	XI. Al	XVII. Ti	XXII. Métaux	
VI. As.	XII. Cr	XVIII. Va	alcalins.	

Ensuite on citera divers cas dans lesquels on peut faire le dosage simultané de plusieurs éléments au moyen de la même prise d'essai.

Enfin, nous relaterons quelques exemples d'analyses.

I. — Dosage du fer.

1457. Ce métal est généralement déterminé par différence. Pour faire le dosage direct, on dissoudra la matière dans les acides sulfurique ou chlorhydrique étendus, et on titrera le fer soit par le caméléon, soit par le chlorure stanneux, et mieux encore, concurremment par les deux méthodes.

Pour les fers, les aciers et les fontes ordinaires (blanches ou grises) la dissolution dans les acides étendus est relativement facile. Il en est de même des fontes manganésées : *spiegel*, ferro-manganèse.

Pour le *ferrosilicium* et le *silico-spiegel* l'attaque n'est pas toujours complète. Dans ce cas, il faut séparer le résidu siliceux qui est fondu avec les carbonates alcalins et on dose le fer en deux fois :

1° Dans la partie soluble;

2° Dans la liqueur chlorhydrique provenant de la désagrégation.

Pour le *ferrochrome*, on dose le fer dans le résidu d'oxydes qui reste après l'attaque de l'alliage par le peroxyde de sodium. (Voir § 1726.)

II. — Dosage du carbone.

1458. *Avant-propos.* — Le carbone existe dans les produits sidérurgiques sous quatre états principaux qui sont :

1459. — *a.* Le *carbone graphitique*, paillettes cristallines de graphite disséminées dans la masse de métal. Insoluble dans les acides.

1460. — *b.* Le *carbone de cémentation*. C'est du graphite amorphe insoluble dans les acides.

1461. — *c.* Le *carbone combiné sous forme de carbure de fer*. Il se dégage à l'état de carbure d'hydrogène gazeux quand on attaque le métal par les acides étendus et chauds. N'est pas attaqué par les acides étendus et froids. Il se dissout dans l'acide azotique chaud qu'il colore en brun.

1462. — *d.* Le *carbone de trempe* se dégage à l'état de carbone gazeux

par l'attaque du métal avec les acides étendus et froids ; ne colore pas l'acide azotique.

On dose le plus souvent :

- 1° Le carbone total ;
- 2° Le carbone graphitique ;
- 3° Le carbone combiné.

Il ne faut pas oublier que ces diverses sortes de carbone sont modifiables par les traitements métallurgiques et que l'on peut à volonté les faire passer d'une forme à une autre. Il importe donc de faire les prises d'essai dans des conditions toujours identiques, c'est-à-dire d'opérer sur le métal forgé et recuit. Dans le cas où l'analyse porte sur un métal ayant subi des opérations spéciales il faut le signaler.

1° Dosage du carbone total.

1463. Aucun élément n'a suscité de plus nombreuses méthodes de dosage.

Au point de vue documentaire nous citerons d'après le magnifique ouvrage de M. BLAIR, et en les complétant, les principales méthodes proposées, classées dans un ordre rationnel.

1464. A. Traitement direct des perçures sans séparation préalable du fer comprenant :

1. — Combustion directe du carbone dans un courant d'oxygène (BERZÉLIUS).
2. — Combustion avec le chromate de plomb et le chlorate de potasse (REGNAULT).
3. — Combustion avec l'oxyde de cuivre dans un courant d'oxygène (KUDERNATSCH).
4. — Solution et oxydation des perçures par l'acide chromique et l'acide sulfurique et pesée de l'acide carbonique (BRUNER-GMELIN).
5. — Solution et oxydation des perçures par l'acide chromique et l'acide sulfurique en mesurant le volume d'acide carbonique (WIBORGH).

1465. B. Élimination du fer par volatilisation et combustion subséquente du carbone comprenant :

- 1° Volatilisation dans un courant de chlore (BERZÉLIUS-WOLHER) ;
 - 2° Volatilisation dans un courant d'acide chlorhydrique (DEVILLE).
- Le résidu charbonneux peut être oxydé de diverses façons.

1466. C. Solution du fer et combustion ou pesée du résidu, comprenant :

1. — Solution dans le chlorure double de cuivre et d'ammonium, filtration et pesée ou combustion du résidu (PEARSE et MAC CREATH).

2. — Solution dans le chlorure double de potassium et de cuivre, filtration et combustion du résidu dans l'oxygène (RICHTER) ou oxydation par l'acide chromique et l'acide sulfurique dans l'appareil de WIBORGH de façon à mesurer l'acide carbonique produit (Méthode préconisée par L. CAMPREDON).

3. — Solution dans le chlorure de cuivre et combustion du résidu (BERZÉLIUS).

4. — Dissolution du fer dans l'iode ou le brome et combustion avec le chromate de plomb ou pesée du résidu.

5. — Dissolution par le chlorure d'argent fondu et combustion du résidu (BERZÉLIUS).

6. — Dissolution du fer dans le sulfate de cuivre, filtration et combustion du résidu dans une nacelle avec un courant d'oxygène.

7. — Solution du fer par le sulfate de cuivre et oxydation du résidu par l'acide chromique et sulfurique (ULLGREN).

8. — Solution du fer dans le sulfate de cuivre, filtration et combustion du résidu mélangé avec CuO dans le vide de la trompe Sprengel, le volume d'acide carbonique étant mesuré (PARRY).

9. — Solution dans l'acide chlorhydrique au moyen d'un courant électrique et combustion du résidu (BINKS, WEYL).

10. — Oxydation du fer par l'air atmosphérique et l'humidité et dissolution de l'oxyde ferrique par l'acide chlorhydrique, filtration et combustion du résidu (BERTHIER).

Nous décrirons seulement deux procédés de dosage du carbone total :

L'un suffisamment précis, nécessitant l'emploi d'un appareil spécial assez compliqué mais fonctionnant très bien (appareil de WIBORGH);

L'autre approximatif, n'exigeant pour sa mise en œuvre aucun appareil spécial.

A. — DOSAGE DU CARBONE PAR LA MÉTHODE ET AU MOYEN DE L'APPAREIL DE WIBORGH MODIFIÉS

1467. *Principe.* — Séparer le carbone du fer en dissolvant ce dernier au moyen d'un réactif qui n'agit pas sur le carbone tel que le chlorure double de cuivre et de potassium. La matière charbonneuse est recueillie sur un filtre d'amiante, puis introduite dans le ballon d'attaque de l'appareil de WIBORGH et oxydée par l'acide chromique et sulfurique. L'acide carbonique ainsi produit se rassemble avec les autres gaz dans

un mesureur ; on absorbe l'acide carbonique et on détermine ainsi le volume de ce gaz qui correspond au carbone.

1468. Mode opératoire. — Prendre :

Fonte très carburée.	0 ^{gr} ,5
Fonte ordinaire	1 gramme.
Acier dur	2 grammes
Acier doux ou fer	5 —

Traiter le métal : fonte, acier ou fer par 10 fois son poids de chlorure double dans une capsule de porcelaine, on ajoute de l'eau pour former une bouillie épaisse, on étend à 100 ou 200 centimètres cubes avec de l'eau chaude et on ajoute de 10 à 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort. On chauffe vers 80° C. jusqu'à dissolution du métal, puis on filtre sur un tampon d'amiante et on lave à l'eau chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par le nitrate d'argent. On détache le tampon et ce qu'il contient et on introduit le tout dans le ballon d'attaque de l'appareil de WILBORGH.

1469. Liqueurs nécessaires.

1° Sulfate de cuivre	{ Sulfate de cuivre cristallisé pur	400 grammes.
	{ Eau distillée q. s. p. f.	1.000 c. c.
2° Liqueur sulfochromique.	{ Acide chromique cristallisé pur.	70 c. c. Solution n° 3.
	{ Eau distillée	450 —
	{ Acide sulfurique pur	1.500 —
3° Acide chromique.	{ Acide chromique.	100 grammes.
	{ Eau distillée.	100 c. c.

Ajouter 2 c. c. d'acide sulfurique et faire bouillir pendant 30 minutes.

1470. Description de l'appareil (fig. 144). A, est un ballon à long col, de 200 centimètres cubes de capacité.

L'entonnoir à robinet B sert à introduire de l'eau dans le ballon à la fin de l'opération pour chasser complètement les gaz qui peuvent y rester. Le tube qui surmonte le ballon sert à conduire les gaz dans le mesureur ; il traverse un manchon réfrigérant R dans lequel circule un courant d'eau froide. Ce tube de dégagement devient capillaire à la sortie du réfrigérant et se raccorde en *d* avec le mesureur, le tube *b* est également capillaire. Les robinets *r*, *r'*, *r''* sont à trois voies, ainsi que l'indique la figure 145. C est un tube rempli de potasse caustique en morceaux pour retenir l'acide carbonique entraîné par l'air que l'on fait passer dans l'appareil.

R' est un grand manchon réfrigérant traversé par un courant d'eau froide. Un thermomètre T plonge dans l'eau de ce réfrigérant et sert à indiquer la température des gaz contenus dans le mesureur M. Le mesu-

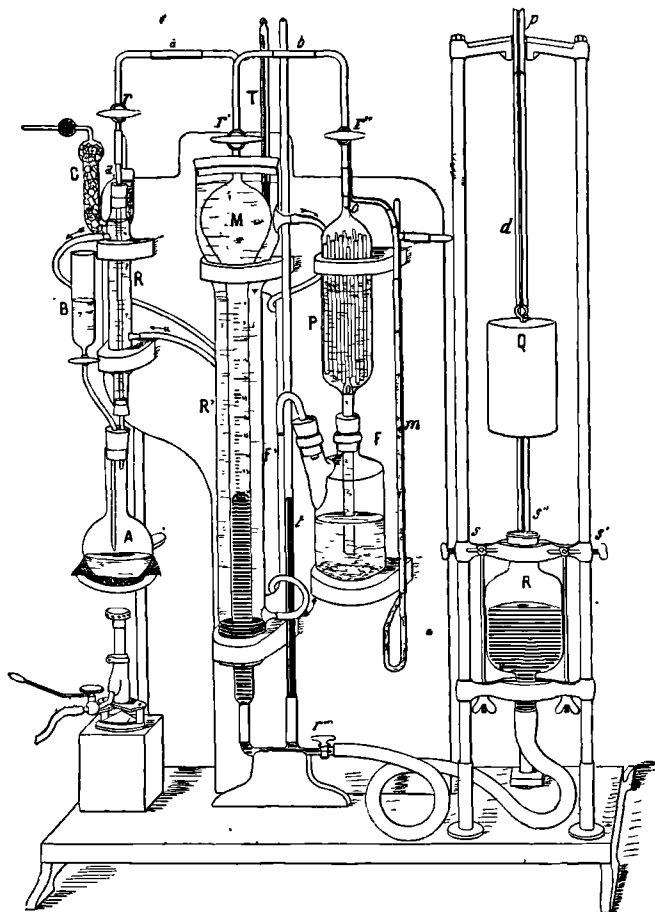


Fig. 144. — Appareil de Wiborgh modifié pour le dosage du carbone total.
Environ 1/10 grandeur.

reur est relié à un tube à niveau latéral *t* et à un petit manomètre à eau *m* qui sert à égaliser très exactement les pressions intérieure et extérieure, comme il sera indiqué un peu plus loin.

Signalons encore l'absorbant à potasse **P** rempli de petits tubes ayant pour objet de diviser le liquide alcalin et de faciliter l'absorption. Le flacon à deux tubulures **F** sert de récipient pour la solution potassique.

Enfin le réservoir à mercure R et le contre-poids Q mobile le long des glissières *g, g, g*, est suspendu par une cordelette en boyau de chat *d* enroulée sur une poulie *p* permettent de remplir de mercure ou de vider à volonté le mesureur. A cet effet on se sert aussi du robinet *r''*.

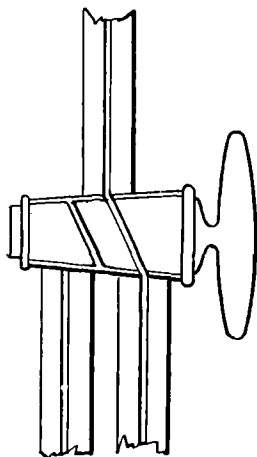


Fig. 145. — Robinet à trois voies pour l'appareil de Wiborgh.

Grandeur.

1471. Marche de l'opération. — Il faut d'abord amener la liqueur potassique de l'absorbéur au repère O. Pour cela on met en communication le mesureur plein de mercure avec l'absorbéur, puis on fait le vide dans le mesureur en abaissant doucement le réservoir à mercure, la potasse monte dans le tube, et quand elle est arrivée au repère O on ferme le robinet *r''*.

On remplit le mesureur de mercure; il suffit pour cela de le mettre en communication avec l'air extérieur par les robinets *r* et *r'* et d'élever le réservoir R jusqu'au sommet des glissières. On peut alors commencer l'opération.

A cet effet on introduit dans le ballon A le tampon d'amiante encore humide sur lequel on a recueilli la matière carbonée; on nettoie l'entonnoir avec quelques fibres d'amiante que l'on met aussi dans le ballon A, puis on ajoute 15 centimètres cubes de la liqueur de cuivre, 120 centimètres cubes de la liqueur sulfochromique et 2 centimètres cubes de la solution chromique; on agite le tout et on met le ballon en place en ayant soin de remplir le tube à robinet B avec de l'eau distillée.

On fait communiquer le ballon avec le mesureur au moyen des robinets *r*, *r'* et on reconnaît que la communication est bien établie¹ à ce que le niveau du mercure s'abaisse un peu dans le mesureur. On commence alors à chauffer progressivement au moyen d'un brûleur à gaz. L'air dilaté, l'acide carbonique provenant de l'oxydation du carbone et l'oxygène qui résulte de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide chromique se dégagent et se rassemblent dans le mesureur; on abaisse peu à peu le réservoir R de manière à déterminer dans le mesureur une pression à peu près égale à celle de l'atmosphère (le tube latéral sert

¹ Si la communication n'était pas bien établie, on aurait sûrement au moment du chauffage de la solution une explosion qui pourrait être fort grave en raison surtout de la nature éminemment corrosive des liquides d'attaque.

pour cela de tube de niveau). Lorsque l'attaque est terminée, ce que l'on reconnaît à ce que le niveau du mercure reste sensiblement stationnaire¹, on retire le brûleur, et on laisse refroidir pendant cinq minutes. Puis, à l'aide de l'entonnoir à robinet B, on introduit de l'eau dans le ballon, de manière à le remplir ainsi que le tube de dégagement jusqu'au coude de celui-ci. On ferme le robinet du mesureur, on amène la pression intérieure de l'appareil à celle de l'air en s'aidant pour cela du manomètre à eau par une manœuvre aisée à comprendre. On lit le volume indiqué par le niveau du mercure, ce qui est facilité par la fenêtre F' percée dans le montant en bois de l'appareil et on note le volume V¹. V¹ représente le volume total de l'air restant dans l'appareil, de l'acide carbonique et de l'oxygène. On fait passer ce mélange gazeux dans l'absorbant à potasse et on laisse en contact pendant cinq minutes pour favoriser l'absorption de l'acide carbonique, puis par la manœuvre inverse du réservoir à mercure on ramène les gaz dans le mesureur, on égalise les pressions et on note le volume V², la différence (V¹ — V²) correspond à l'acide carbonique. On renouvelle plusieurs fois cette opération jusqu'à ce que deux lectures consécutives donnent le même résultat et on obtient finalement un volume V⁰ qui représente la somme des gaz inabsorbables par la potasse.

Par suite, (V¹ — V²) = acide carbonique.

On note la température de l'eau du réservoir et la pression barométrique et on possède tous les éléments du calcul pour la détermination de la teneur de carbone. On commence d'abord par ramener le volume d'acide carbonique à 0° et 760 au moyen de la formule suivante :

$$V = \frac{V^0 (H - f)}{760 (1 + 0,0003663 t)}$$

Dans laquelle V représente le volume cherché ;

V⁰ le volume d'acide carbonique absorbé ;

H la pression barométrique ;

Dans laquelle f représente la tension de la vapeur d'eau à t° (en millimètres de mercure) ;

t la température des gaz.

Connaissant le volume réel de l'acide carbonique, on en calcule le poids en multipliant par le poids du litre et, finalement, on détermine le poids de carbone en multipliant l'acide carbonique par 0,2727. Il

¹ Il faut environ quinze à vingt minutes de chauffage à l'ébullition pour obtenir ce résultat.

ne reste plus qu'à dégager la teneur centésimale suivant la quantité de métal soumis à l'analyse.

1471. Remarques. — I. Nous avons reproduit à la fin de ce travail (voir 3^e partie, tableau B) un barème qui permet de trouver sans aucun calcul le volume occupé par 1 centimètre cube d'acide carbonique à diverses températures et pressions comprises dans les limites des déterminations pratiques.

De plus, nous avons dressé un autre tableau N (§ 2454) qui donne de suite la teneur p. 100 de carbone, selon que l'analyse a porté sur 0^{gr},500, 1 gramme, 2 grammes, 5 grammes de matière.

1472. — II. Il est absolument indispensable de faire un essai à blanc avec tous les réactifs pour déterminer la quantité d'acide carbonique qu'ils peuvent dégager et qui n'est jamais négligeable. On en tient compte dans les essais réels, L'essai à blanc fournit également des indications très précieuses, car il permet de déterminer le volume des gaz dégagés par l'action réciproque des réactifs.

Avec les liqueurs préparées suivant les indications que nous avons données et en prenant exactement les quantités indiquées, l'air du ballon et l'oxygène remplissent à peu près la boule du mesureur, de telle sorte que le mesureur lui-même peut contenir environ 90 centimètres cubes d'acide carbonique.

1473. — III. Il faut pour que les lectures soient possibles que $V^1 - V^n$ soit plus petit que 100 centimètres cubes et que, lors des lectures, le niveau du mercure ne sorte pas de la partie graduée, pour cela il est généralement nécessaire de faire pénétrer dans le tube mesureur une certaine quantité d'air privé d'acide carbonique par son passage à travers le tube C.

1474. — Il faut veiller avec le plus grand soin à ne pas laisser monter de potasse dans le mesureur. Si, malgré tout, cela venait à se produire, il faudrait vider le mesureur et le laver avec de l'acide chlorhydrique étendu afin de neutraliser la potasse que l'on ne peut laisser dans le réservoir où elle absorberait de l'acide carbonique.

1475. — V. *Exemple d'analyse.* — Opéré sur 2 grammes d'acier dur, obtenu :

Première lecture : $V^1 = 74^{\text{cc}},8$.

Deuxième lecture : $V^2 = 45$ centimètres cubes.

Troisième lecture : $V^3 = 40^{\text{cc}},6$.

Quatrième lecture : $V^4 = 40^{\text{cc}},6$.

D'où $(V^1 - V^4) = (74,8 - 40,6) = 34^{\text{cc}},2$

Constante 0^{cc},6

Acide carbonique 33,6.

$t = 19^{\circ}$ H = 758

D'après le tableau B (§ 2441), nous voyons que 1 centimètre cube d'acide carbonique, dans les conditions de l'opération, ramené à 0° et à 760 occupe 0^{cc},910 ¹.

¹ Ainsi qu'on l'a déjà vu relativement à l'analyse des gaz on pourrait ramener le volume aux conditions normales avec le correcteur. Seulement ce procédé nous

Donc pour 33^{cc},6 on aura $33,6 \times 0,910 = 30^{\text{cc}},5$.

En se reportant au tableau N (§ 2454) on trouve pour 30^{cc}, = 0,808.

pour 0,5 = 0,013.

Carbone pour 100 $\frac{0,821}{0,013}$.

1476. — VI. La méthode que nous venons de décrire est assez rapide ; dans deux heures on peut réaliser aisément un dosage de carbone total.

Nous préférons opérer sur la matière charbonneuse isolée du métal ferreux au lieu de faire l'attaque sur le métal lui-même. Nous avons renoncé à l'attaque directe parce que celle-ci n'était pas toujours complète bien qu'elle exigeât beaucoup de temps surtout avec les perçures un peu grosses.

1477. — VII. La méthode de WIBORGH avec séparation préalable de la matière carbonée est d'une application à peu près générale. De tous les produits essayés jusqu'à présent, les ferrochromes seuls font exception. Tout au moins l'attaque en est longue et difficile car le chlorure double de cuivre et de potassium ne dissout que très imparfaitement le métal.

Cependant, en opérant sur de petites quantités de matière porphyrisée on peut obtenir des résultats convenables. Comme les ferrochromes très riches en chrome sont également très carburés on peut faire porter l'analyse sur 0^{gr},250 de matière. L'attaque du ferrosilicium à teneur élevée de silice est également difficile.

Pour ces matières, on peut séparer le carbone par chauffage dans un courant de chlore ¹. Le carbone est ensuite oxydé par l'acide sulfochromique dans le ballon de l'appareil de WIBORGH.

1478. — VIII. Les teneurs de carbone total varient de 0,050 p. 100 dans certains fers et aciers extra-doux jusqu'à 6,50 à 7 p. 100 dans les ferromanganèses à 80-85 p. 100 de manganèse. On assure aussi que les ferrochromes très riches peuvent contenir jusqu'à 11,50 p. 100 de carbone.

B. — DÉTERMINATION APPROXIMATIVE DE LA TENEUR DE CARBONE

1479. Principe. — Dissoudre le fer au moyen du chlorure double de cuivre et de potassium. Séparer par filtration la matière carbonacée qui est introduite avec son filtre d'amianté dans une nacelle de porcelaine, on dessèche à l'air, puis dans un courant d'hydrogène jusqu'au rouge faible. On pèse la nacelle, plus le carbone ; puis on brûle le carbone par chauffage au moufle ou dans un courant d'oxygène et on pèse de nouveau la nacelle. La perte de poids correspond approximativement au carbone.

paraît incertain car la température du gaz contenu dans le mesureur peut s'écarter notablement de celle du gaz que renferme le tube barométrique du correcteur.

¹ Voir description complète *Leitfaden für Eisenhütten Laboratorien* par LEDEBUR, p. 64 et suiv.

1480. Mode opératoire. — Dissoudre le fer exactement comme on l'a vu pour la méthode A, en s'assurant que tout le fer et le cuivre sont bien dissous; sécher à l'air, puis dans l'hydrogène à température un peu élevée afin de déshydrater la silice qui accompagne le carbone, etc.

1481. Remarque. — Cette méthode rudimentaire donne des résultats assez approchés lorsque tout le fer et tout le cuivre ont été bien éliminés; sinon, ils s'oxydent pendant la calcination et l'augmentation de poids qui en résulte affaiblit d'autant la proportion apparente de carbone. On pourrait améliorer sensiblement ce procédé en brûlant le carbone dans l'oxygène et absorbant l'acide carbonique au moyen de la potasse; mais cela compliquerait les opérations et dans ce cas il est plus simple et plus exact d'employer l'appareil de WIBORGH.

2° Dosage du carbone graphitique.

1482. Principe. — Isoler le graphite en attaquant le métal par l'acide nitrique étendu et bouillant dans lequel il est insoluble et le transformer en acide carbonique dont on détermine le poids ou le volume.

1483. Mode opératoire. — Attaquer de 1 à 5 grammes de métal¹ suivant la teneur présumée de graphite dans une fiole en forme de poire par 20 à 100 centimètres cubes d'acide azotique au demi, jusqu'à dissolution complète du métal. On facilite l'opération par le chauffage à l'ébullition. La majeure partie du carbone combiné se dissout en colorant la liqueur en brun. La silice passe également dans la dissolution. Le graphite n'est pas attaqué. On recueille le résidu sur un tampon d'amianté et on le lave à l'eau; puis lorsque les sels de fer sont éliminés, on lave le résidu avec une solution chaude de potasse caustique à 10 p. 100, de manière à dissoudre les flocons de carbone combiné qui auraient pu résister à l'action de l'acide nitrique, ainsi que la silice gélatineuse séparée avec le graphite.

On lave ensuite à l'eau pure, puis avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique et finalement avec de l'eau pure.

Le tampon d'amianté et le graphite qu'il retient sont placés dans le

¹ Avec les fontes blanches très carburées, les spiegels, ferromanganèses, etc., contenant des proportions très importantes de carbone combiné, on pourra de préférence faire une première attaque à chaud par l'acide sulfurique étendu au cinquième afin de chasser la majeure partie du carbone combiné sous forme de carbure gazeux. Puis on filtre le résidu sur un tampon d'amianté et on le traite dans une fiole-poire par une petite quantité (10 à 30 centimètres cubes) d'acide nitrique au demi, etc.

ballon d'attaque de l'appareil de WmORGH où le carbone est oxydé comme on l'a déjà vu.

1484. Remarques. — I. On prendra pour le dosage :

1 gramme de fonte grise ;

2 grammes de fonte truitée ;

5 grammes de fonte blanche ;

5 à 10 grammes de fer ou d'acier suivant la teneur présumée de graphite.

1485. — II. Souvent, on détermine le carbone graphitique par différence. *Carbone total moins carbone combiné égale carbone graphitique.* On opère ainsi notamment avec les fontes grises contenant très peu de carbone combiné.

1486. — III. Nous estimons avec M. ARNOLD qu'il est préférable de dissoudre le métal par l'acide nitrique étendu et bouillant qui assure l'élimination du carbone combiné mieux que ne le feraient dans les mêmes conditions l'acide chlorhydrique ou sulfurique. De plus M. SCHMER a prouvé que si l'on fait l'attaque des fontes titanifères par ces derniers acides, il reste avec le graphite du carbure de titane qui est compté comme graphite et qui majore les résultats. Un tel inconvénient n'existe pas en traitant la fonte par l'acide nitrique qui décompose le carbure de titane.

1487. — IV. Il est certain que le résidu de graphite peut être oxydé de toute autre façon que celle indiquée ci-dessus. On peut notamment :

a. Oxyder par l'acide sulfochromique et peser l'acide carbonique en le retenant dans une solution de potasse caustique.

b. Oxyder dans un courant d'oxygène et peser l'acide carbonique comme pour a.

c. Peser préalablement le tampon d'amiante bien desséché et brûler le graphite par chauffage au moufle ou autrement ; peser de nouveau ; la différence de poids représente le graphite.

1488. — V. On peut aussi recueillir le graphite sur un double filtre taré et déterminer directement le graphite par la différence de poids des deux filtres.

1489. — VI. Les teneurs de graphite varient depuis des traces, voire même zéro, dans les aciers extra-doux, jusqu'à 4 ou 5 p. 100 dans les fontes grises très chaudes.

3° Dosage du carbone combiné.

PROCÉDÉ COLORIMÉTRIQUE D'EGGERTZ

1490. Ce procédé est appliqué surtout au dosage du carbone dans les aciers dont tout le carbone est combiné. En sorte que, pour de tels métaux, le carbone combiné représente aussi le carbone total.

1491. Principe. — Quand on dissout l'acier, la fonte ou le fer dans

l'acide azotique de concentration convenable, le carbure de fer est décomposé et il forme de l'azotate de peroxyde de fer sensiblement incolore et des flocons bruns de matière carbonacée ¹.

Ces derniers sont oxydés peu à peu par l'acide nitrique qu'ils colorent en brun d'autant plus foncé que la teneur de carbone est plus élevée. On compare la teinte ainsi obtenue à celle que fournissent des aciers à teneur connue de carbone traités dans les mêmes conditions et on détermine la proportion de carbone que renferme l'échantillon.

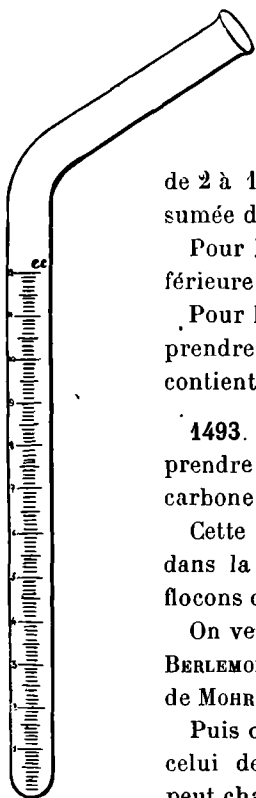


Fig. 146. — Tube Eggertz. (Modèle Trignac.) Env. 1/2 grandeur.

1492. Mode opératoire. — Prendre 0^{gr},100 de métal que l'on introduit dans des tubes EGGERTZ (fig. 146). On attaque par l'acide nitrique au demi (100 volumes acide + 100 volumes d'eau) dont on prend de 2 à 11 centimètres cubes suivant la teneur présumée de l'acier en carbone.

Pour les aciers dont la teneur de carbone est inférieure à 0,300 prendre 2 centimètres cubes d'acide.

Pour les aciers dont la teneur est supérieure à 0,300 prendre autant de centimètres cubes d'acide que l'acier contient de milligrammes de carbone moins 1.

1493. Exemple. — Acier à 0,400 p. 100 de carbone prendre 3 centimètres cubes ; acier à 0,900 p. 100 de carbone prendre 8 centimètres cubes.

Cette règle n'a rien d'absolu, mais son observation, dans la limite du possible, facilite la dissolution des flocons de carbone.

On verse l'acide avec une burette graduée (burette de BERLEMONT avec robinet de verre à la place de la pince de MOHR par exemple).

Puis on place les tubes dans un bain-marie tel que celui de la figure ci-contre (fig. 147) dans lequel on peut chauffer 3/4 tubes à la fois. On chauffe l'appareil sur une flamme quelconque (au gaz, au charbon, etc.) de façon à porter la température de l'eau à 80° et de l'y maintenir pendant deux heures.

Quand on ajoute l'acide, on voit se séparer, surtout pour les aciers

¹ Ces flocons bruns sont de nature analogue à l'acide humique; ils sont composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.

très carburés, des flocons de carbone qui se dissolvent ensuite peu à peu sous l'action de l'acide. Deux heures de chauffage suffisent pour les aciers les plus carburés. On retire les tubes du bain-marie et on les place dans l'eau froide, puis on procède à l'appréciation de toutes les teintes.

A cet effet on a attaqué en même temps que les échantillons soumis à l'analyse un ou plusieurs aciers types; c'est-à-dire des aciers dont la

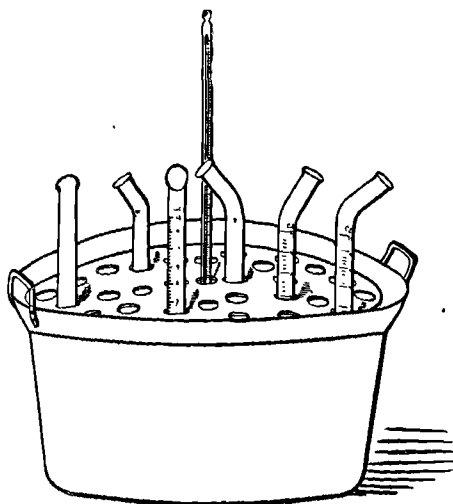


Fig. 147. — Bain-marie pour le chauffage des tubes Eggertz.
Environ 1/5 grandeur.

teneur de carbone a été déterminée très exactement par des procédés gravimétriques ou gazométriques. Il est bon d'avoir cinq types dont les teneurs soient voisines de :

0,150	p. 100,	dissous avec	2	cent. cubes	d'acide	azotique.
0,250	—	—	2	—	—	—
0,500	—	—	4	—	—	—
0,750	—	—	6	—	—	—
1,000	—	—	9	—	—	—

La comparaison des teintes se fait dans les tubes d'attaque. Ceux-ci sont exactement calibrés et gradués par $\frac{1}{10}$ de centimètre cube jusqu'à 12 centimètres cubes. Supposons que l'on ait opéré sur un acier contenant environ 0,550 p. 100 de carbone et que l'on ait dissous en même temps le type à 0,500. Après refroidissement on verse de l'eau avec

une pissette, dans le tube contenant le type de manière à porter le volume de la liqueur à 5 centimètres cubes ou 50/10 de centimètre cube. Dans ces conditions chaque 1/10 de centimètre cube de liqueur correspond à 1/10.000 de carbone.

On compare la teinte de l'échantillon avec celle du type, elle est nettement plus foncée; alors on essaye d'établir l'égalité des teintes en ajoutant peu à peu de l'eau dans le tube contenant l'échantillon à analyser. Après chaque addition d'eau on mélange bien en agitant le liquide par inclinaisons successives. Ce mouvement est facilité par la courbure que présente la partie supérieure non graduée des tubes EGGERTZ (modèle Trignac). Lorsque la teinte paraît identique on lit le volume occupé par le liquide. Admettons que ce soit 5^{cc},5 ou 55/10 la teneur de carbone est donc 55/10.000 ou 0,55 p. 100.

En un mot la teneur de carbone est obtenue en divisant par 10 le nombre de centimètres cubes occupés par la liqueur.

Exemple : Volume = 5^{cc},5, teneur de carbone = 0,550. La comparaison doit être faite en tenant les tubes verticalement devant un verre dépoli éclairé par la lumière diffuse de préférence en regardant vers le nord. On peut aussi placer les tubes devant un écran mobile, muni d'un verre dépoli. Quand on approche de l'égalité de teintes, on ajoute l'eau goutte à goutte, et on place le tube d'essai à droite et à gauche du type; on note le volume quand la teinte paraît la même dans ces deux positions.

1494. Remarques. — I. Pour les aciers et les fers à teneurs très faibles on fait la comparaison avec le type 0,150. Celui-ci est attaqué par 2 centimètres cubes ou $\frac{20}{10}$; il en est de même pour les échantillons. On égalise les teintes de

la même manière et on calcule la teneur par une proportion : $\frac{0,200}{0,15} = \frac{n}{x}$

n = nombre de dixièmes de centimètres cubes auquel il a fallu étendre l'échantillon.

x = teneur de carbone.

Exemple : Il a fallu étendre l'échantillon à 2^{cc},4. on a :

$$\frac{0,20}{0,15} = \frac{24}{x} = \frac{1,8}{10} = 0,180$$

Il peut arriver aussi que la teinte de l'échantillon soit plus faible que celle du type. Dans ce cas, il faut étendre le type jusqu'à égalité de couleur et calculer comme suit :

n' = nombre de dixièmes de centimètres cubes auquel il a fallu étendre le type.

x = teneur de carbone.

Exemple : Il a fallu étendre le type à 2,4 ; on a donc :

$$\frac{n'}{0,20} = \frac{0,15}{x} \text{ ou } \frac{24}{20} = \frac{0,150}{x} = 0,125$$

1495. — II. Pour les aciers à teneur très faible de carbone on peut employer la modification suivante imaginée par M. STEAD. Elle est basée sur ce fait que la matière carbonacée mise en liberté par l'acide nitrique se dissout dans les alcalis caustiques qui sont colorés en brun. La teinte de la liqueur alcaline est deux fois et demie plus foncée que celle de la liqueur acide.

1496. Mode opératoire. — Dissoudre le métal à la manière ordinaire par l'acide nitrique, ajouter un excès de solution sodique de densité 1,27, agiter et filtrer. Les liqueurs alcalines filtrées sont comparées à la manière ordinaire.

Pour les aciers contenant du *chrome*, du *manganèse* et du *nickel* et qui sont solubles dans l'acide nitrique, on pourra appliquer le mode opératoire indiqué par M. STEAD.

1497. — III. Il importe de comparer la teinte fournie par les échantillons avec celle du type le plus rapproché. D'une façon générale les résultats sont d'autant plus précis que les écarts entre les teintes sont plus faibles.

1498. — IV. Quant aux aciers qui contiennent du graphite, celui-ci reste inattaqué et se dépose au fond du tube EGGERTZ ; quand il existe en faible proportion sa présence ne nuit pas à la comparaison des teintes.

Si la teneur de graphite est importante, on opère comme il sera dit plus loin pour les fontes grises.

1499. — V. Fontes blanches. Si elles sont très peu graphitiques, on agit exactement comme pour les aciers. Il est bon de prendre des fontes types et d'opérer sur 0^{er},050 de matière.

Exemple : Fonte type à 3,200 p. 100 de carbone : on dissout 0^{er},050 de cette fonte dans 2 centimètres cubes d'acide nitrique et on porte le volume à 3^{es},2. Dans ces conditions, chaque centimètre cube représente 1 p. 100 de carbone.

1500. — VI. Pour les fontes grises graphitiques on suit la méthode décrite pour les aciers, seulement on opère sur 0^{er},100 de fonte que l'on dissout dans une quantité d'acide double de celle qui est indiquée pour les aciers, puis on filtre sur un tampon d'amianté et on recueille la moitié de la liqueur. On compare les teintes avec celles que fournissent 0,050 des aciers types.

1501. — VII. Fréquemment, surtout pour les fontes, on dose par différence le carbone combiné. En effet : carbone total moins carbone graphitique égale carbone combiné.

En réalité, on obtient ainsi le carbone combiné, plus le carbone de trempe.

1502. — VIII. La couleur jaune brun que prend la solution nitrique sous l'action du carbone combiné est facilement altérable. La lumière directe du soleil l'affaiblit rapidement ; aussi est-il mieux de dissoudre des aciers ou fontes types à chaque série de dosages. On a proposé de remplacer ces colo-

rations types par des liqueurs factices préparées avec du caramel, du café, ou un mélange de chlorures de fer, de cuivre et de cobalt dont la teinte est analogue. Dans un entrefilet plein d'humour (*Steel Works Analysis*, p. 44 en note), M. ARNOLD fait justice de ces mixtures décevantes et il conseille de s'en tenir *exclusivement* aux aciers types dissous en même temps et dans les mêmes conditions que les échantillons à analyser.

1503. — IX. Il importe que le métal type et le métal à essayer soient autant que possible de même nature et aient subi les mêmes traitements métallurgiques.

Ainsi que nous l'avons relaté dans le chapitre premier de la première partie de ce travail (voir § 39) le dosage colorimétrique du carbone effectué sur un même échantillon d'acier dur trempé ou recuit ne donne pas les mêmes résultats. Les teneurs trouvées sont beaucoup plus faibles avec les aciers trempés. Cela tient évidemment à ce que le carbone *dit de trempe* est oxydable par l'acide nitrique en produisant de l'acide carbonique qui reste sans action sur la coloration de la liqueur nitrique¹.

1504. — X. Les teneurs de carbone combiné varient depuis 0 ou des traces dans les ferrosiliciums et les fontes grises jusqu'à 6 p. 100 dans les ferromanganèses riches et peut-être même davantage dans les ferrochromes.

ANNEXE

Appréciation de la teneur de carbone par la méthode des touchaux.

1505. Méthode proposée récemment par M. PEIPERS. Elle est basée sur les observations suivantes :

1506. Principe. — Si on frotte une série de barres d'acier, à teneurs de carbone différentes, sur une plaque de porcelaine dépolie, servant de pierre de touche, elles y laissent une trace métallique d'apparence à peu près uniforme produite par le fer et le carbone du métal ; mais si l'on dissout le fer au moyen d'un réactif qui n'agisse pas sur le carbone,

¹ M. ARNOLD (*Steel Works Analysis*, p. 46), résume comme suit les conditions dans lesquelles on doit opérer ; nous les reproduisons pour montrer qu'elles confirment tout ce qui a été dit ci-dessus sur ce sujet.

a. — Le type et l'acier doivent se trouver dans la même condition physique autant du moins que celle-ci peut être assurée par les procédés mécaniques.

c. — La teneur du type en carbone ne doit pas différer sensiblement de celle de l'acier à essayer. Les sept types de l'École de Sheffield varient de 0,09 à 1,60 p. 100 de carbone.

d. — La solution d'acier à examiner et des types doit être faite simultanément et dans des conditions identiques et les comparaisons seront faites sans délai.

e. — Et surtout, le type doit être au-dessus de tout soupçon : sa teneur de carbone devra être la moyenne de plusieurs déterminations gravimétriques, concordant toutes, sur des poids de métal variables provenant d'une barre d'acier bien homogène.

les teintes qui restent sont d'intensité différente; elles sont d'autant plus foncées et plus fournies que la teneur de carbone de l'acier est plus forte.

• Dans la pratique on prépare 6 ou 8 crayons avec des baguettes d'acier forgées à la façon d'un pointeau; les teneurs de carbone de ces baguettes sont échelonnées de 0,200, à 1,2 p. 100, ce sont les *touchaux*. L'agent dissolvant du fer est une solution de chlorure double de cuivre et d'ammonium à 12, 5 p. 100.

1507. Mode opératoire. — Etant donné un acier de teneur de carbone inconnue, on trace avec ce métal une large bande au milieu de la plaque et, à droite et à gauche de la première bande on en trace deux autres avec les crayons à teneur connue de carbone; puis on immerge la plaque pendant quelques minutes dans la solution cupro-ammonique, on la retire et on la plonge dans de l'eau distillée. Il suffit ensuite de comparer les teintes pour intercaler la teneur de carbone de l'échantillon entre les teneurs de deux aciers types en recommençant l'opération, s'il le faut, avec d'autres crayons d'acier si la teinte obtenue n'est pas comprise entre celles des types employés. Ce procédé permet d'évaluer très rapidement le carbone total dans les aciers avec une approximation de 0,1 p. 100.

III. — Dosage du manganèse.

1508. Avant-propos. — Ce métal existe, tout au moins à l'état de traces, dans tous les produits sidérurgiques. Les fers en contiennent généralement peu (moins de 0,300 p. 100). Les aciers en contiennent des proportions notables: de 0,200 à 1 p. 100 environ.

Dans les aciers spéciaux au *manganèse* on en trouve de 10 à 14 p. 100.

Les fontes et les alliages ferrométalliques en renferment de 0,100 à 85 p. 100.

Savoir :

De 0,100 à 2 ou 3 p. 100 dans les fontes blanches ou grises ordinaires;

De 3 à 6 p. 100 dans les fontes dites manganésées;

De 6 à 25 p. 100 dans les spiegels;

Et enfin jusqu'à 85 p. 100 dans les ferro-manganèses très riches.

Le silico-spiegel en contient de 10 à 20 p. 100 avec environ 10 p. 100 de silicium.

On peut doser le manganèse par 3 procédés principaux qui sont :

- A. Procédés gravimétriques;
- B. Procédés volumétriques;
- C. Procédés colorimétriques.

A. — PROCÉDÉS GRAVIMÉTRIQUES

1509. On a décrit en détail à propos de l'analyse des minerais le procédé dit par les acétates; il s'applique également au dosage du Mn dans les fers, les aciers et les fontes. Le mode opératoire varie quelque peu suivant la nature et la richesse du produit examiné.

1510. a. Fers et aciers doux peu manganésés. — Prendre 5 grammes de métal que l'on dissout dans 50 centimètres cubes d'acide nitrique au demi. Lorsque l'action de l'acide a cessé on ajoute 10 centimètres cubes HCl fort et on évapore à sec. On reprend avec 10 centimètres cubes HCl fort, on étend avec de l'eau et on fait tomber la liqueur, sans filtrer, dans un ballon de 1.000 centimètres cubes, on étend à 300 centimètres cubes avec de l'eau froide, on neutralise exactement avec l'ammoniaque, on ajoute de l'acétate d'ammoniaque, etc., exactement comme pour les minerais (voir § 1893).

1511. — *Nota.* Il est bon de redissoudre sur filtre le précipité d'acétate ferrique basique au moyen de HCl étendu et chaud et de recommencer la précipitation (car ce précipité retient toujours du manganèse); on recueille sur le même filtre les oxydes manganiques précipités séparément.

On peut aussi doser colorimétriquement le Mn dans le précipité ferrique ainsi que nous le verrons un peu plus loin.

Pour des dosages très précis on pourra séparer la majeure partie du fer par l'éther.

1512. b. Aciers et fontes ordinaires. — Teneur de manganèse moyenne. — Opérer sur 2 ou 3 grammes de matière exactement comme pour a.

1512 bis. Nota. — Avec les fontes siliceuses et graphiteuses il est préférable de filtrer avant de neutraliser, car la silice et le graphite qui restent en suspension dans la liqueur empêchent de distinguer nettement le moment précis de la neutralisation.

1513. c. Fontes manganésées, spiegels, ferromanganèses. — Prendre de 0^{sr},500 à 1 gramme de matière et continuer comme ci dessus. Pour ces matières riches en manganèse il est convenable d'opérer en double, sans négliger de doser le manganèse qui peut rester dans le résidu ferrique et d'ajouter le résultat trouvé à la teneur principale.

1514. d. Silico-spiegel. — La teneur de silicium étant très élevée, il est important de filtrer pour séparer la silice, d'autant mieux que la silice obtenue de la sorte peut servir au dosage du silicium.

Il est prudent de fondre la silice avec 3 fois son poids de carbonates alcalins dans un creuset de platine. Si la masse fondue est verte on pourra doser le manganèse dans la liqueur filtrée et tenir compte du chiffre obtenu; quand l'attaque a été menée doucement la silice ne retient généralement que des traces insignifiantes de Mn.

B. — PROCÉDÉS VOLUMÉTRIQUES

1515. — Le principe et la mise en œuvre du procédé dit par l'oxyde de zinc et le permanganate ont été indiqués tout au long relativement à l'analyse des minerais.

On relatara ci-dessous brièvement les particularités relatives à l'application de la méthode à l'examen des produits métalliques, ainsi que les résultats de nombreux essais effectués pour démontrer l'exactitude de la méthode.

1516. Fers, aciers, fontes, spiegel, ferromanganèse, silico-spiegel. — Prendre de 0^{gr},250 à 2 grammes de matière, placer dans une capsule de porcelaine et attaquer par 20 à 30 centimètres cubes d'acide nitrique au demi; quand toute effervescence a cessé ajouter 10 centimètres cubes HCl fort et 1 gramme de chlorate de potasse. Evaporer à sec; reprendre par 10 centimètres cubes HCl. Après reprise, étendre et verser sans filtrer dans un ballon de 1 litre en lavant la capsule avec de l'eau chaude. Ajouter 10 grammes d'oxyde de zinc précipité et de l'eau bouillante de façon à obtenir un volume de 600 centimètres cubes environ de liquide à 80° C. L'oxyde de fer est précipité, on agite pour le faire rassembler avec l'excès d'oxyde de zinc et on verse le permanganate titré avec une pipette graduée ou une burette, en agitant après chaque addition jusqu'à coloration rose persistante.

1517. Remarques. — I. Pour les essais journaliers des fers, aciers et fontes peu manganésés on fait le titrage avec une liqueur de permanganate dont 1 centimètre cube = 0,001 Mn. Il suffit pour cela d'étendre avec de l'eau une partie de la solution riche.

Exemple : Liqueur riche 1 centimètre cube = 0,0055 Mn; on veut préparer 1 litre de liqueur dont 1 centimètre cube = 0,001 Mn, on dira :

$$\frac{5,5}{1} = \frac{1\ 000}{x} = 181^{\text{cc}},8.$$

Il suffira donc de prendre 182 centimètres cubes de liqueur riche et de compléter le volume à 1 litre. 1 centimètre cube de cette liqueur = 0,001 Mn.

On peut verser la liqueur de permanganate avec une burette graduée ou bien avec une pipette. Ainsi qu'on l'a déjà dit à propos des appareils de laboratoire (voir fig. 109) nous sommes satisfaits de la pipette à ampoules de HOUZEAU.

On ajoute la liqueur par centimètre cube à la fois et on tient compte de la quantité ajoutée en trop. De cette manière on peut aisément faire les dosages de manganèse à 0,025 p. 100 près, ce qui nous paraît être une approximation bien suffisante pour les essais courants des laboratoires sidérurgiques.

1518. — II. Pour les essais de fontes manganésées, des spiegels, ferromanganèses, silico-spiegels, il est indispensable, surtout lorsqu'on ne connaît pas la teneur approximative de l'échantillon, de faire le dosage en double. Le premier sert, comme essai préliminaire, à déterminer à un demi-centimètre cube près la quantité de caméléon ; le second essai donne le résultat définitif à un dixième de centimètre cube près, c'est-à-dire avec une approximation de 0,0005 Mn (avec une liqueur dont le titre pour le manganèse = 0,005).

Soit si l'on a opéré sur 1 gramme une approximation de 0,05 p. 100 Mn.
 — — — 0^{sr},500 — — — 0,100.

1519. — III. Cette méthode fournit très rapidement des résultats satisfaisants.

En trente minutes environ il est possible de doser le Mn dans les produits sidérurgiques aisément attaquables tels que le fer, l'acier, les fontes, les spiegels et les ferromanganèses.

Quant à l'exactitude des résultats, elle est démontrée par la concordance des teneurs trouvées comparativement par le procédé gravimétrique des acétates et le procédé volumétrique en question.

1520. — IV. Il ne faut jamais négliger de faire un essai à blanc des réactifs et de tenir compte, s'il y a lieu, de la quantité de caméléon qu'ils décolorent.

1521. — V. On déterminera directement comme nous l'avons déjà dit (voir § 1341) le titre de la liqueur de permanganate au moyen d'une quantité connue de chlorure de manganèse provenant de la décomposition du permanganate de potasse, chimiquement pur, au moyen de HCl.

Essais de titrage.

1522. Afin d'étudier l'influence des diverses conditions dans lesquelles on peut effectuer le titrage, nous avons fait 2 séries d'essais.

1523. 1° *En l'absence du fer* avec une liqueur de chlorure de manganèse à 0,001 Mn par centimètre cube préparée en prenant 2^{sr},873 de permanganate cristallisé pur qui a été décomposé par 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique au demi ; la dissolution claire a été diluée à 1 litre.

1524. 2° *En présence du fer.* — Préparé une liqueur dont 1 centimètre cube contient 0^{sr},001 Mn et 0,003^E Fe. Pour cela on a dissous 4^{sr},808 de spiegel à 20, 80 p. 100 de manganèse dans 60 centimètres cubes d'AzO³H, ajouté 20 centimètres cubes HCl fort + 1 gramme KClO³ évaporé à sec, repris par HCl, filtré pour séparer la silice en recevant la liqueur dans un ballon de 1 litre. On a lavé la silice, laissé refroidir et complété le volume de la solution à 1 litre.

1525. — *Nota.* La teneur de manganèse dans le spiegel en question avait été déterminée préalablement au moyen du procédé volumétrique.

Afin de vérifier l'exactitude du dosage et la valeur réelle de la liqueur en manganèse on a pris deux fois 50 centimètres cubes de liqueur dans lesquels on a dosé Mn gravimétriquement par la méthode des acétates et on a trouvé :

Mn, premier essai : 0,0504 correspondant à 20,96 Mn dans le spiegel.
deuxième essai : 0,0501 — 20,84 —

Par conséquent la teneur de manganèse se trouve exactement confirmée.

Essais en l'absence du fer.

1526. *Conditions normales.* — Pris 50 centimètres cubes de liqueur = 0,050 Mn, ajouté 10 centimètres cubes HCl au demi + 500 centimètres cubes eau bouillante et 10 grammes ZnO, agité. Température 75°C. à 85° C. Titré aussitôt.

Essai à blanc = 0^{cc},1 colore la liqueur en rose franc, on comptera donc comme constante 0,1.

On a étudié successivement :

1527. a. *Influence de la quantité de Mn :*

Quantité de liqueur			
de Mn.	10 c.c. = 0,010 Mn	50 c.c. = 0,050	100 c.c. = 0,100
Il a fallu : Caméléon.	2 ^{cc} ,0	9 ^{cc} ,9	19 ^{cc} ,8

1528. b. *Influence du volume de HCl au demi :*

HCl ajouté.	1 c.c.	10 c.c.	20 c.c.
Caméléon nécessaire.	9 ^{cc} ,9	9 ^{cc} ,95	10 ^{cc} ,1

1529. c. *Influence de la quantité de ZnO :*

Quantité de zinc. . .	5 gr.	10 gr.	15 gr.	20 gr.
Caméléon nécessaire.	Dosage impossible.	9 ^{sr} ,9	10 ^{sr} ,0	10 ^{sr} ,0

1530. d. *Influence du volume de la liqueur :*

Volume.	300 c.c.	600 c.c.	900 c.c.
Caméléon nécessaire.	9 ^{cc} ,8	9 ^{cc} ,9	9 ^{cc} ,9

1531. e. Influence de la température :

Température	40°C.	80°C.	100°C.
Caméléon nécessaire . .	9 ^{c.c.} ,9	9 ^{c.c.} ,9	10 ^{c.c.} ,0

1532. f. Influence du séjour de l'essai, préparé à une température de 80° C. au bain de sable. Dans la même cage du bain de sable se trouvaient des attaques qui dégageaient des vapeurs chloreuses :

Séjour	Néant.	30 minutes.	2 heures.
Caméléon nécessaire . .	9 ^{c.c.} ,9	10 ^{c.c.} ,4	10 ^{c.c.} ,3

1533. g. Influence de la rapidité de l'addition du permanganate et de l'agitation :

Réactif ajouté	Tres rapidement. (3 séries d'agitation.)	Très lentement, goutte à goutte. 10 séries d'agitation.)
Caméléon nécessaire.	10 ^{c.c.} ,0	9 ^{c.c.} ,7

1534. h. Influences diverses :

	NÉANT conditions normales.	Ajouté 5 c.c. $\frac{AzO^3H}{2}$	Ajouté 2 grammes carbonate alcalin avant HCl.	NATIÈRES ORGANIQUES ajouté 1 filtre rond de 120 ^{mm} de diamètre en papier anglais
Caméléon nécessaire.	10 ^{c.c.} ,	10 ^{c.c.} ,0	10 ^{c.c.} ,3	10 ^{c.c.} ,6

Essais en présence du fer.

1535. Conditions normales. — Pris 50 centimètres cubes de liqueur mangano-ferrique contenant 0,050 Mn et 0,175 Fe, ajouté 10 centimètres cubes HCl-au demi + 500 centimètres cubes d'eau bouillante et 10 grammes ZnO, agité; température 75 à 85°. Titré aussitôt.

1536. a'. Influence de la quantité de manganèse et de fer :

Quantité de liqueur . .	10 c.c.	50 c.c.	100 c.c.
Caméléon nécessaire . .	2 ^{c.c.} ,0	10 ^{c.c.} ,0	19 ^{c.c.} ,8

1537. b'. Influence de $\frac{HCl}{2}$ ajouté :

HCl ajouté	0 c.c.	10 c.c.	20 c.c.
Caméléon nécessaire . .	10 ^{c.c.} ,3	10 ^{c.c.} ,0	Dosage impossible.

1538. c'. Influence de la quantité d'oxyde de zinc :

Oxyde de zinc	5 gr.	10 gr.	15 gr.	20 gr.
Caméléon nécessaire. {	Dosage impossible la liqueur ne s'éclaircit pas.			
		9 ^{c.c.} ,9	9 ^{c.c.} ,9	10 ^{c.c.} ,0

1539. d'. Influence du volume de la liqueur :

Volume.	300 c.c.	600 c.c.	900 c.c.
Caméléon nécessaire .	9 ^{c.c.} ,9	10 ^{c.c.} ,0	10 ^{c.c.} ,0

1540. e. Influence de la température :

Température.	50°C.	80°C.	100°C.
Caméléon nécessaire .	10 ^{c.c.} ,0	10 ^{c.c.} ,0	10 ^{c.c.} ,0

1541. f. Influence du séjour de l'essai préparé à une température de 80° au bain de sable :

Séjour	Néant.	30 minutes.	2 heures.
Caméléon nécessaire .	9 ^{c.c.} ,9	9 ^{c.c.} ,9	9 ^{c.c.} ,9

1542. g. Influence de la rapidité de l'addition du permanganate et de l'agitation :

Réactif ajouté	Très rapidement. (3 séries d'agitation.)	Très lentement. (10 séries d'agitation.)
Caméléon nécessaire.	9 ^{c.c.} ,9	9 ^{c.c.} ,7

1543. h'. Influences diverses :

		Ajouté 5 c.c.	Ajouté 2 grammes	MATIÈRES ORGANIQUES
Influence.	Néant.	$\frac{AzO^mH}{2}$	carbonate alcalin	ajouté 1 litre
Caméléon nécessaire.	9 ^{c.c.} ,9	10 ^{c.c.} ,0	avant HCl.	de 120 ^{mm} de diamètre
				en papier anglais.
				10 ^{c.c.} ,0.

Conclusions tirées de ces deux séries d'expériences.

1544. 1° En l'absence du fer et mieux encore en sa présence, il faut pour une même quantité de manganèse, des quantités identiques de caméléon pour précipiter la totalité du manganèse. Il suffit pour cela, de se rapprocher le plus possible des conditions normales indiquées. Pratiquement il est très facile de se tenir dans les limites pour lesquelles la concordance est parfaite à un dixième ou à un demi-dixième de centimètre cube de caméléon près.

1545. 2° Calcul du titre de la liqueur de permanganate :

Les 9 essais effectués dans des conditions normales en l'absence du fer ont donné de 9^{c.c.},9 à 10 centimètres cubes caméléon. Les 9 essais effectués dans les mêmes conditions en présence du fer ont donné également 9^{c.c.},9 à 10 centimètres cubes. Ce qui montre déjà que le permanganate de potasse employé était parfaitement pur.

La moyenne de ces déterminations est donc 9^{cc},95 dont il faut retrancher 0,1 pour la constante. On a donc 9^{cc},85 correspondant à 0,50 Mn.

$$\text{D'où 1 centimètre cube. } \frac{0,050}{9,85} = 0,00508$$

Or le titre pour fer, de la liqueur de permanganate employée est 0,01634. De telle sorte que si l'on calculait le titre pour manganèse en multipliant le titre du fer (0,01634) par 0,295 suivant les indications de FRESSENIUS, LEDEBUR, etc., on obtiendrait $0,01634 \times 0,295 = 0,004820$, ce qui donnerait, pour le manganèse contenu dans la liqueur $98,5 \times 0,00482 = 0,4774$ au lieu de 0,050. Il résulte de ces divers essais que le titre du permanganate doit être déterminé directement.

C. — PROCÉDÉS COLORIMÉTRIQUES

1546. Avant-propos. — Plusieurs procédés ont été proposés pour doser colorimétriquement le manganèse. Ils sont tous basés sur l'appréciation de l'intensité de la coloration rose, rouge ou violette de l'acide permanganique ou de divers autres composés manganiques en liqueur acide. Les procédés employés peuvent être :

1547. 1° Purement colorimétriques, c'est-à-dire que l'on apprécie par comparaison avec des teintes types la coloration que fournit le Mn de l'échantillon à analyser.

1548. 2° Mixtes, c'est-à-dire que l'observation de la teinte obtenue permet d'évaluer approximativement la teneur, qui est déterminée volumétriquement au moyen d'un réactif capable de détruire la couleur (procédé indiqué par ROSE). Le procédé le plus ancien et le plus connu repose sur l'oxydation du Mn par le bioxyde de plomb (oxyde puce) en liqueur azotique ou sulfurique. La coloration rose d'acide permanganique obtenue est comparée au colorimètre, ou autrement, avec des teintes types. Ou bien cette même coloration est détruite par l'addition d'une liqueur titrée d'arsénite de soude dont la quantité employée fait connaître la teneur de Mn.

Cette méthode a été étudiée et mise au point par M. DESHAYES; en observant toutes les précautions nécessaires, elle est susceptible de donner des indications suffisamment précises.

Dans plusieurs usines ce procédé a été remplacé par celui de M. LÉOPOLD SCHNEIDER (*Monatschrift f. Ch.*, t. XI; *Bull. Soc. ch.* Paris, 1888).

Cette méthode élégante, simple et rapide sera employée utilement

pour doser le Mn dans les matières, peu carburées, qui n'en contiennent pas plus de 2 ou 3 millièmes. Nous la décrivons d'après le travail de M. CARNOT déjà plusieurs fois signalé.

Les lecteurs que la question du dosage colorimétrique du manganèse peut intéresser particulièrement trouveront dans l'ouvrage de M. CARNOT (*Analyses des fers et des aciers*) des renseignements très complets sur les diverses méthodes employées. Personnellement, nous ne sommes point partisan des procédés colorimétriques, si ce n'est pour le dosage de très faibles quantités de métal et dans ce cas nous donnerons la préférence au mode opératoire indiqué par M. SCHNEIDER.

PROCÉDÉ L. SCHNEIDER

Oxydation du Mn par le tétroxyde de bismuth.

1549. Principe. — Traiter à l'ébullition la matière manganésée par l'acide nitrique au demi, ajouter ensuite du tétroxyde de bismuth qui oxyde, à froid, le manganèse et le transforme en acide permanganique dont on déterminera la proportion soit colorimétriquement, soit volumétriquement.

1550. Mode opératoire. — Pour l'essai d'un acier à 1 p. 100 de Mn environ, dissoudre 1 gramme de métal dans une petite fiole poire de 150 centimètres cubes de capacité, au moyen de 20 centimètres cubes $\frac{\text{AzO}^{\text{III}}}{2}$, on fait bouillir jusqu'à expulsion des vapeurs nitreuses et on laisse refroidir. On ajoute une nouvelle quantité de 25 centimètres cubes acide nitrique au demi, et on agite, à froid, avec 3 grammes de tétroxyde de bismuth. La liqueur prend aussitôt une teinte violette due à la formation d'acide permanganique. Après quinze minutes environ de digestion, pendant lesquelles on perçoit la production de l'ozone, on fait passer sur un filtre d'amiante, on lave avec de l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage passent incolores et on recueille la liqueur violette qui peut être traitée de diverses façons.

1551. 1° Colorimétriquement. — On reçoit la liqueur violette dans un ballon jaugé de 100 centimètres cubes. On complète le volume et on en prend une portion déterminée que l'on introduit dans l'éprouvette d'un colorimètre et on compare la teinte obtenue avec celle qui est fournie par le traitement identique et simultané d'une quantité connue de métal de même nature à teneur bien déterminée de manganèse.

On obtient ainsi la teneur de manganèse de l'échantillon.

On pourra employer pour ces essais :

a. Le colorimètre de DUBOSQ ou autre ;

b. Les éprouvettes calibrées de NESSLER ;

c. Les tubes EGGERTZ ;

Ou tout autre dispositif convenable.

Il importe de noter que les teintes violettes s'altèrent assez vite à la lumière ; il faudra donc opérer le plus rapidement possible.

1552. 2° Volumétriquement. — On décolore l'acide permanganique par addition d'eau oxygénée à demi-volume et comme son titre peut s'altérer assez vite il est bon d'en renouveler le titrage à chaque série d'essais au moyen d'un acier à teneur connue de manganèse traité exactement de la même façon que l'échantillon à essayer.

Cette méthode est très rapide. On peut facilement faire de 15 à 20 essais en une heure avec une approximation de 1 millième.

Par le procédé volumétrique, avec l'oxyde de zinc et le permanganate on peut obtenir facilement le même résultat avec une plus grande exactitude.

1553. Remarque. — Cette méthode rapide et simple présente le défaut d'exiger un réactif coûteux qu'il faut souvent préparer soi-même de la façon suivante :

Le tétroxyde de bismuth (Bi_2O_4) s'obtient en fondant dans une capsule de fer un mélange de sous-nitrate de bismuth avec son poids de chlorate de potasse et deux fois son poids de soude caustique, puis lavant bien longtemps le produit jusqu'à ce que l'eau de lavage ait perdu toute réaction alcaline au papier de tournesol. On achève d'enlever la soude par digestion avec de l'acide nitrique à 3 p. 100. Enfin on lave avec de l'eau acidulée d'abord, puis avec de l'eau pure ; on obtient de la sorte une poudre fine dont la couleur varie du jaune au brun.

REMARQUES GÉNÉRALES RELATIVES AU DOSAGE DU MANGANÈSE DANS LES PRODUITS SIDÉRURGIQUES

1554. — I. Dosage du manganèse dans le ferrochrome (voir plus loin § 1726, analyse complète du ferrochrome).

1555. — II. *Méthode Carnot par l'eau oxygénée et l'ammoniaque.* — Il existe, pour le dosage du manganèse, d'autres méthodes susceptibles de donner de bons résultats. Nous les avons indiquées à propos de l'analyse des minerais.

Nous signalerons, en outre, la méthode imaginée par M. CARNOT, que l'on peut résumer comme suit :

Le métal est dissous dans l'eau régale et le manganèse oxydé par l'eau oxygénée et précipité par l'ammoniaque, sous forme d'oxyde salin $\text{Mn}^{\text{O}} \text{O}^{\text{H}}$ ou

5 MnO² MnO de composition parfaitement constante ; le fer se sépare en même temps à l'état de peroxyde.

On fait bouillir, on filtre et on lave ces oxydes qui sont ensuite reçus dans une fiole et dissous dans l'acide sulfurique additionné d'une quantité connue d'acide oxalique.

L'acide oxalique est partiellement décomposé et on détermine, au moyen d'une liqueur correspondante de permanganate, la quantité d'acide oxalique oxydé par l'oxygène disponible du précipité d'oxyde manganique.

Le mode opératoire varie sensiblement suivant la teneur présumée de Mn dans le métal soumis à l'analyse.

M. CARNOT conclut ainsi : « L'opération est rapide et les résultats sont bien précis tant que la proportion de manganèse n'est pas inférieure à 2 p. 100 dans le métal. » (Voir *Annales des mines*, 2^o vol. de 1894, p. 530.)

Nota : Cette méthode permet de séparer le manganèse du cuivre, du zinc, du cobalt et du nickel.

A cet effet, la solution des métaux, exempte d'acides organiques et froide, est additionnée d'un excès d'ammoniaque et d'eau oxygénée. On porte à l'ébullition et on obtient un dépôt de Mn⁶O¹¹ qui doit être lavé à l'eau ammoniacale.

Tous les métaux susnommés passent dans la liqueur filtrée. (M. CARNOT. *Comptes rendus*, 17 décembre 1888.)

1556. — III. *Dosage indirect de Mn dans les alliages de fer et manganèse.* — Les alliages de fer et de manganèse contiennent, en outre, des quantités de carbone, de silicium, phosphore, etc., dont la somme est à peu près constante pour une teneur déterminée de fer. De telle sorte que l'on peut obtenir un dosage approximatif de Mn en dosant le fer dans ces alliages et ajoutant au résultat trouvé une constante que l'on extrait du tableau suivant établi par M. ARNOLD. Si de 100 l'on retranche fer + constante des impuretés, on a la teneur de Mn.

1557. *Tableau de la somme des impuretés.*

FER	SOMME DES IMPURETÉS	Mn p. 100	FER	SOMME DES IMPURETÉS	Mn p. 100
12,5	7,5	80,0	59,0	6,0	35,0
28,0	7,0	65,0	79,5	5,5	15,0
43,5	6,5	50,0	85,0	5,0	10,0

Le mode opératoire est très simple :

Attaquer 0^{sr},500 à 1 gramme de métal par 50 à 100 centimètres cubes d'acide sulfurique au 1/5.

Lorsque la dissolution de l'alliage est complète, on étend avec de l'eau et on titre le fer au moyen du permanganate. A la teneur de fer trouvée, multipliée par 2 s'il y a lieu, on ajoute le quantum d'impuretés correspondant, etc. Détermination approximative qui ne présente aucun avantage puisque l'on

peut dans le même laps de temps réaliser un dosage précis du Mn au moyen du procédé volumétrique par l'oxyde de zinc et le caméléon.

IV. — Dosage du soufre ¹.

1558. Avant-propos. — Détermination très importante à cause de l'influence pernicieuse du soufre sur les propriétés physiques et mécaniques des fers et des aciers dont il entrave le travail à chaud.

Les teneurs de soufre peuvent varier depuis des traces ne concernant que la troisième décimale, dans les ferro-manganèses par exemple, jusqu'à 1 p. 100, et au delà, dans les fontes blanches d'affinage.

On peut doser le soufre par 3 procédés principaux, savoir :

1559. 1° Procédé colorimétrique. — C'est une évaluation rapide et peu coûteuse fournissant des résultats qui suffisent parfois pour diriger la fabrication. Nous décrirons le procédé dit *par le papier à l'acétate de plomb*.

1560. 2° Procédé volumétrique. — On obtient de la sorte, très rapidement, des résultats précis (Procédé ROLLET-CAMPREDON).

1561. 3° Procédé gravimétrique. — Employé comme contrôle (Procédé ARNOLD modifié).

1° Procédé colorimétrique.

1562. Principe du procédé. — Dissoudre le métal dans un acide dilué, à froid, et laisser agir les gaz qui se dégagent sur une feuille de papier imbibée d'acétate de plomb.

En opérant dans des conditions toujours parfaitement identiques, l'hydrogène sulfuré dégagé communique à ce papier une teinte brune d'autant plus intense que le métal est plus sulfureux.

On établit une gamme des teintes en opérant sur des métaux dont la teneur en soufre a été déterminée exactement par une méthode précise et on compare à ces teintes types (conservées à l'abri de la lumière),

¹ L'auteur de cet ouvrage s'est occupé tout spécialement pendant plusieurs années de la question du dosage du soufre dans les produits de la sidérurgie. Voici l'indication bibliographique des principaux travaux qu'il a publiés sur cette question :

Revue de chimie industrielle 1891, page 107 et suiv. ; 1895, p. 195 et suiv. ;
Comptes rendus hebdomadaires de l'Académie des Sciences (13 mai 1895) ;
Deuxième congrès international de chimie appliquée tenu à Paris en juillet-août 1896 ;
Revue universelle des mines de Liège. Ce dernier travail est une monographie de 180 pages contenant la description complète de toutes les recherches exécutées par l'auteur sur cette question, jusqu'au mois d'août 1896. (*Revue de Liège*, nos de septembre, octobre et novembre 1896.) Et librairie Baudry, Paris.

celles que donnent, dans les mêmes conditions, les métaux soumis aux essais.

1563. Mode opératoire. — Prendre 0^{sr},250, 0^{sr},500 ou 1 gramme de métal suivant sa teneur présumée en soufre. Traiter par 30 centimètres cubes d'acide sulfurique à 1/5 ; l'attaque dure de une heure à deux heures.

On opère dans de petites conserves à cordon de 50 millimètres de diamètre intérieur et de 100 à 110 millimètres de hauteur, figure 148. Il importe que le diamètre intérieur de toutes les conserves employées soit exactement le même pour que le disque soumis à l'action des gaz sulfurés offre toujours la même surface.

Mettre le métal dans la conserve, ajouter l'acide et, sans perdre de temps, placer l'obturateur de liège, la feuille de papier, une plaque de verre pour appliquer la feuille de papier contre le cordon de la conserve et enfin une galette de métal pour appuyer sur le tout.

Le petit obturateur de liège, maintenu à 1 ou 2 centimètres au-dessus du niveau du liquide, est très important ; il empêche les projections d'acide d'atteindre le papier de plomb, et en même temps il régularise la teinte qui s'étend sur toute la surface du disque sensible¹.

Généralement, dans les laboratoires des usines on opère par séries ; les attaques n'exigent aucune surveillance. Quand elles sont terminées on retire les feuilles de papier à l'acétate de plomb et on compare les teintes avec la gamme des types.

1564. Préparation du papier imbibé d'acétate de plomb. — Après bien des tâtonnements nous nous sommes arrêté au mode suivant. On prend du papier à filtrer anglais, dont le grain est très régulier, et on

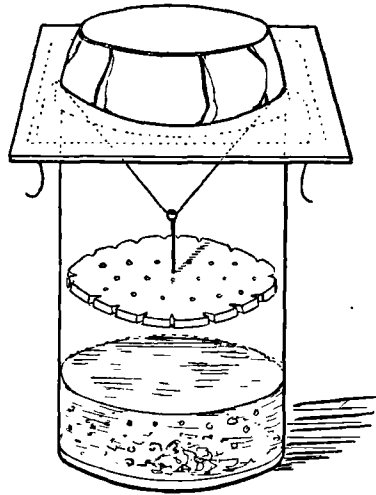


Fig. 148. — Conserve pour l'évaluation du soufre.
Environ 1 2 grandeur.

¹ On peut employer avantageusement une série de flacons à chlorure de calcium, tels que ceux que l'on place dans la cage des balances de précision. L'attaque se fait dans la partie inférieure et il n'y a pas à craindre de projections, ce qui évite l'emploi de l'obturateur de liège.

le plonge dans une solution d'acétate de plomb à 250 grammes par litre placée dans une cuvette photographique. On fait sécher les feuilles en les tenant suspendues verticalement, puis on les coupe à la dimension voulue (environ 60 millimètres \times 60 millimètres) et on les conserve pour l'usage, à l'abri des vapeurs sulfhydriques.

1565. Observation. — L'emploi du procédé ci-dessus fournit généralement des chiffres assez précis pour les fontes peu sulfureuses (teneur de soufre inférieure à 0,100 p. 100), ainsi que le montre le tableau ci-dessous qui présente les résultats obtenus :

- 1° Par évaluation au moyen du papier à l'acétate de plomb ;
- 2° Par dosage précis.

N° DE L'ÉCHANTILLON	SOUFRE P. 100	
	Par évaluation.	Par dosage.
1	0,020	0,023
2	0,030	0,020
3	0,030	0,027
4	0,040	0,027
5	0,020	0,023
6	0,020	0,027
7	0,040	0,034
8	0,020	0,025
9	0,020	0,014
10	0,040	0,030
11	0,050	0,049
12	0,050	0,049
13	0,050	0,045
14	0,050	0,046
15	0,030	0,034
16	0,020	0,023
17	0,020	0,019

D'autres fois, on obtient des résultats qui ne sont aucunement comparables à ceux que fournissent les procédés précis de dosage.

1° On ne trouve pas de soufre dans des métaux qui en contiennent jusqu'à 0,050 p. 100.

2° On trouve beaucoup plus de soufre que le métal n'en contient en réalité.

3° Deux échantillons de métal contenant exactement la même proportion de soufre donnent, en opérant dans les mêmes conditions, des teintes très différentes.

1566. La *première* de ces anomalies peut s'expliquer par ce fait, bien démontré maintenant, que dans certains métaux le soufre ne se dégage pas en totalité sous forme d'hydrogène sulfuré: une partie du soufre s'échappe à l'état de composé organique $(\text{CH}^3)_2\text{S}$ sans action sur les solutions métalliques.

1567. La *deuxième* de ces anomalies se produit surtout avec les aciers et les fers qui s'attaquent très rapidement. Dans ces conditions, il peut se faire que le papier soit plus profondément impressionné qu'il ne le serait par la même quantité de soufre se dégageant peu à peu.

1568. La *troisième* anomalie est fréquente. Nous l'avons bien constatée en opérant dans des conditions identiques sur 0^{gr},500 d'une fonte grise à 0,057 p. 100 de soufre et sur 0^{gr},500 d'un acier doux à 0,057 p. 100 de soufre également. Si l'on compare les teintes à l'échelle des teintes obtenues avec des fontes, l'échantillon de fonte donne 0,060 et l'échantillon d'acier donne 0,090 p. 100 de soufre.

Parfois aussi deux métaux de même nature, fontes ou aciers, contenant exactement la même proportion de soufre donnent des teintes fort différentes.

On arriverait sûrement à de meilleurs résultats en préparant 2 gammes de teintes, l'une avec de la fonte à laquelle on comparerait les teintes fournies par les fontes, l'autre avec de l'acier ou du fer à laquelle comparerait les teintes fournies par les attaques des aciers et des fers.

Tel qu'il est, néanmoins, ce procédé peut, quand il est employé par la même personne, dans des conditions toujours les mêmes, fournir d'*utiles indications* sur la proportion de soufre que renferment les produits sidérurgiques.

2° Procédé volumétrique (ROLLET-CAMPREDON).

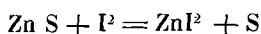
1569. *Description du procédé. Principes.* — 1° Dégagement du soufre à l'état de composés gazeux par dissolution du métal au moyen de l'acide chlorhydrique dilué additionné d'une petite quantité d'acide sulfurique dilué aussi.

2° Passage des gaz, additionnés d'acide carbonique et d'hydrogène dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, suivant les indications de ROLLET, pour transformer en hydrogène sulfuré les composés sulfurés gazeux ou volatils qui se sont dégagés sous une autre forme¹.

¹ La transformation en hydrogène sulfuré de tous les composés gazeux sulfurés qui

3° Barbotage des gaz dans une liqueur légèrement acide d'acétate de zinc pour retenir l'hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de zinc insoluble dans l'acide acétique faible.

4° Titration sulfhydrométrique du sulfure de zinc formé, au moyen d'une liqueur type d'iode et d'une liqueur d'hyposulfite pour déterminer la quantité d'iode ajoutée en excès¹. La fin de la réaction est caractérisée par la disparition très nette de la coloration bleue de la solution, en présence de l'amidon (ajouté comme indicateur) lorsqu'il ne reste plus d'iode libre. Le sulfure de zinc soumis à l'action d'un excès d'iode donne² :



1570. Description de l'appareil.

Il comprend (fig. 149).

A. Un appareil continu, système KIPP ou autre, pour produire l'hydrogène.

se dégagent lors de l'attaque du métal par les acides étendus, par le chauffage au rouge, en présence d'un excès d'hydrogène, a été signalée dès 1879 par M. Rollet dans le *Bulletin de la Société de l'Industrie minière*.

Le fait a été confirmé tout récemment par M. Francis-C. Phillips dans une note lue devant le *Franklin Institute* et reproduite par *Industries and Iron* les 3 et 10 janvier 1896. M. Phillips a reconnu que pendant l'attaque des fontes par les acides une partie du soufre se dégage sous forme de $(\text{CH}^3)_2\text{S}$ inoxydable par le brome et sans action sur les solutions métalliques, mais transformable en H^2S par chauffage avec un excès d'hydrogène. Depuis plusieurs années nous avons réalisé, de la façon suivante, la démonstration expérimentale de cette réaction ; on attaque une fonte par l'acide étendu et on fait passer les gaz qui se dégagent dans deux flacons laveurs contenant une dissolution d'acétate de plomb ; H^2S est retenu par le premier flacon ; le deuxième sert de témoin. A la sortie du flacon témoin, les gaz passent dans un tube de porcelaine chauffé au rouge et viennent barboter ensuite dans une solution, d'acétate de plomb où il se forme un précipité noir plus ou moins abondant de sulfure de plomb. On peut remplacer la solution par un papier d'acétate de plomb qui noircit aussitôt.

Donc, le chauffage des gaz, en présence d'un excès d'hydrogène, a produit H^2S avec le soufre existant dans les gaz sous forme de $(\text{CH}^3)_2\text{S}$ sans action sur les sels de plomb. Tous les produits sidérurgiques essayés de cette façon nous ont donné un précipité de sulfure de plomb après chauffage des gaz débarrassés de H^2S .

Par conséquent, les chimistes qui persistent à méconnaître la nécessité du chauffage obtiennent forcément des résultats trop faibles.

De plus, le chauffage des gaz détruit les hydrogènes phosphoré et arsénié qui se dégagent en même temps.

Nota : M. Charpy a reconnu dans une série d'essais comparatifs de dosage faits :

1° En chauffant.

2° Sans chauffer les gaz, que les résultats obtenus de cette dernière façon étaient toujours trop faibles (*Deuxième Congrès international de chimie appliquée*).

² On a essayé le titrage du soufre en versant directement l'iode, avec une burette graduée, dans le flacon de DURAND qui contient ZnS , jusqu'à apparition de la couleur bleue d'iode d'amidon. La réaction manque de netteté, tandis qu'elle est très franche en ajoutant tout de suite un excès d'iode, etc. Le titrage direct serait applicable au dosage du soufre dans les ferromanganèses, les fers de Suède, etc.

B. Un appareil continu, système KIPP ou autre, pour produire l'acide carbonique.

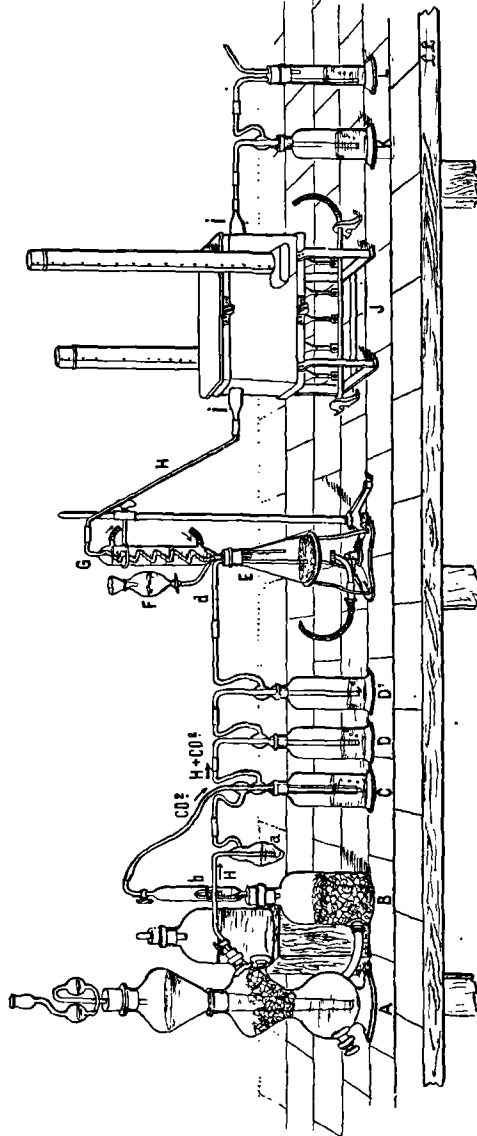


Fig. 149. — Appareil Rollet-Campredon pour le dosage du soufre dans les produits sidérurgiques.
Environ 1/15 grandeur.

a et b. Petits barboteurs contenant de l'eau distillée pour apprécier l'intensité des courants gazeux.

C. Un flacon de DURAND, à 3 tubulures, contenant environ 150 centimètres cubes d'une dissolution à 2 p. 100 de nitrate d'argent. L'hydrogène arrive par une tubulure, l'acide carbonique par la deuxième tubulure d'arrivée et le mélange gazeux ($H + CO^2$) s'échappe par le tube de dégagement après avoir barboté dans le nitrate d'argent qui retient l'hydrogène sulfuré pouvant provenir de l'impureté du zinc ou du carbonate de chaux.

D. Un flacon de DURAND à deux tubulures renfermant environ 100 centimètres cubes de solution de nitrate d'argent à 2 p. 100 pour retenir toute trace d'hydrogène sulfuré qui aurait échappé au premier passage.

D'. Un troisième flacon de DURAND, à deux tubulures contenant environ 50 centimètres cubes d'eau distillée, pour arrêter toute trace de liqueur d'argent entraînée par le courant gazeux.

E. Une fiole d'attaque, de forme conique en verre de Bohême de 500 centimètres cubes de capacité, chauffée au moyen d'un brûleur BUNSEN. Elle porte :

d. Un tube abducteur plongeant jusqu'au fond de la fiole et amenant le mélange gazeux ($H + CO^2$).

F. Un réservoir à robinet dont l'extrémité inférieure plonge jusque vers le centre de la fiole et qui se termine, à l'extérieur, par une boule à robinet surmontée d'un petit entonnoir. Il est destiné à introduire l'acide dans la fiole d'attaque.

G. Un réfrigérant à serpentín (système ALLIEN) en verre soudé, destiné à condenser les vapeurs d'eau et d'acide entraînées et qui retombent, de cette façon, dans la fiole d'attaque. De sorte que l'on peut prolonger pendant longtemps l'ébullition dans la fiole d'attaque sans qu'il y ait d'évaporation.

1571. *Nota.* — Pour s'assurer que, dans ces conditions, les gaz n'entraînent pas de vapeurs d'acide chlorhydrique, on a fait barboter les gaz (à la fin d'une attaque) à leur sortie du réfrigérant, dans une solution de nitrate d'argent : il ne s'est pas formé de chlorure d'argent.

G'. Un support, à anneau, coupé sur le côté ou à charnière, pour maintenir le réfrigérant.

H. Un tube de communication en verre reliant la partie supérieure du serpentín à l'extrémité antérieure du tube de porcelaine.

I. Un tube de porcelaine émaillé intérieurement. Figures 150, A B. C'est dans ce tube que sont chauffés les gaz pour assurer la transformation en H^2S des composés sulfurés organiques ($C H^3$) 2S .

Afin d'éviter l'emploi toujours ennuyeux des bouchons de liège ou de

caoutchouc, nous avons fait fabriquer des tubes dont les extrémités sont rétrécies, comme le montre la figure 150. De cette façon, il est aisé de réunir le tube de porcelaine aux tubes de verre, soit en juxtaposant leurs extrémités (*i*) soit en faisant pénétrer l'extrémité du tube de verre dans celui de porcelaine (fig. 150 C). Le tube de porcelaine est

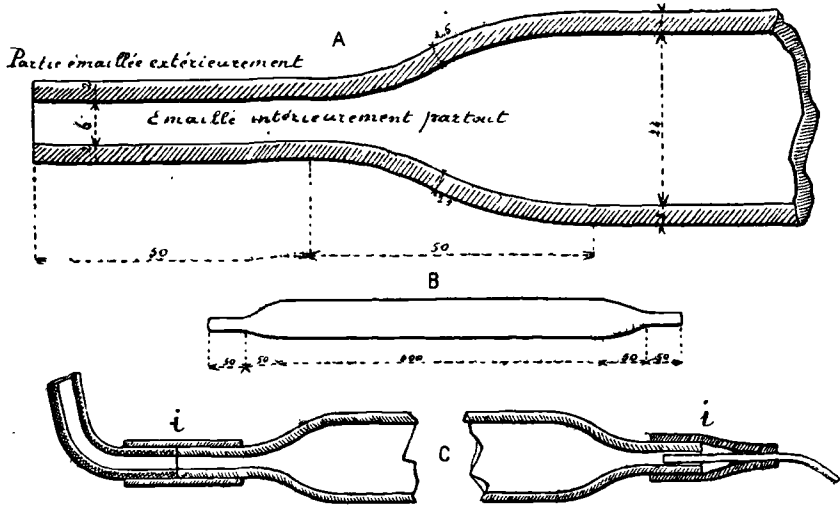


Fig. 150. — A, tube de porcelaine à extrémités rétrécies (grandeur d'exécution). — B, tube de porcelaine entier (environ $\frac{1}{10}$ grandeur). — C, liaison des tubes de verre de porcelaine. (Environ $\frac{1}{3}$ grandeur).

revêtu extérieurement, sur la partie chauffée, longue de 30 centimètres environ, d'une chemise de terre réfractaire pétrie avec de l'amiante. Ce revêtement prolonge de beaucoup la durée des tubes en les préservant des coups de feu et des refroidissements brusques.

On peut aussi introduire le tube de porcelaine dans un tube de terre réfractaire qui forme enveloppe et atténue les coups de feu, ou bien l'entourer d'une toile d'amiante.

J. Un fourneau à gaz ou à charbon de bois capable de chauffer le tube à la température du rouge vif.

K. Un flacon DURAND à deux tubulures contenant 200 centimètres cubes de solution d'acétate de zinc destiné à retenir le soufre sous forme de sulfure de zinc.

L. Une éprouvette témoin contenant environ 50 centimètres cubes de liqueur d'acétate de zinc. L'emploi de cette éprouvette est très important, car la colonne de liquide qu'elle renferme fait contre-pression dans le flacon de DURAND K, ce qui favorise l'absorption de l'hydrogène sul-

furé par la liqueur de zinc; en outre, elle retient les traces de gaz sulfuré qui auraient pu échapper à la précipitation dans le flacon de DURAND.

1572. Observation. — Il est prudent de passer dans une solution bouillante de soude à 10 p. 100 tous les tubes et bouchons de caoutchouc employés pour le montage de l'appareil.

1573. Mode opératoire. — Quelle que soit la teneur présumée du métal en soufre (au-dessous de 0,5 p. 100), *opérer sur 5 grammes de métal.* On a reconnu qu'il était nécessaire de prendre 5 grammes de métal afin de dégager pendant l'attaque un grand volume d'hydrogène, pour que ce gaz soit en excès par rapport à l'acide carbonique.

L'appareil étant monté comme on l'a indiqué ci-dessus, on établit le courant d'acide carbonique. On introduit les 5 grammes de métal dans la fiole d'attaque et on fait passer l'acide carbonique pendant un instant pour chasser complètement l'air de la fiole.

On ouvre ensuite le robinet du réservoir pour faire tomber l'acide dans la fiole d'attaque. On dissout le métal dans un mélange de :

60 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 1/3 et 30 centimètres cubes d'acide sulfurique à 1/5¹.

On laisse l'attaque se produire à froid pendant quelques minutes, puis on commence à chauffer et on établit le courant d'hydrogène.

L'attaque est très vive; elle est terminée en dix ou quinze minutes pour les fers et les aciers durs et en vingt à trente minutes pour les fontes et les aciers doux.

On chauffe le tube en porcelaine au rouge vif. D'ailleurs l'intensité de la température, entre le rouge cerise et le rouge orangé, n'a pas d'influence sur les résultats.

Vers la fin de l'attaque on arrête le courant d'hydrogène et on force celui d'acide carbonique de façon à produire dans tout l'appareil une atmosphère d'acide carbonique pour éviter les explosions au moment de la mise en train d'une nouvelle opération.

L'attaque finie, on détache le flacon de Durand, où s'est produit un précipité blanc floconneux (*dont l'abondance fournit une indication précieuse sur la teneur approximative de soufre*) et l'éprouvette témoin

¹ Nous avons reconnu que ce mélange d'acides étendus dissout rapidement et complètement les fontes, les fers et les aciers. De son côté, M. Mignot dit : *On aura un dégagement complet du soufre* si l'on attaque le métal par un mélange formé de deux parties d'acide chlorhydrique étendu à 1/3 de son volume et une partie d'acide sulfurique à 1/6.

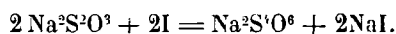
dans laquelle on n'observe généralement aucun précipité appréciable. On verse le contenu de cette dernière dans le flacon de DURAND. On retire et on lave la tubulure du flacon de DURAND et, *sans filtration* ni manipulation supplémentaire d'aucune sorte, on procède au titrage du sulfure de zinc.

A cet effet, on ajoute, suivant la quantité apparente de sulfure de zinc, 10, 20 ou 30 centimètres cubes de liqueur d'iode (qui doit être en excès par rapport au sulfure de zinc)¹ avec une pipette jaugée à double trait.

On laisse agir pendant deux ou trois minutes en agitant quelquefois. Le sulfure de zinc, *floconneux*, est détruit et il se forme du soufre *grenu* qui reste en suspension ; la liqueur paraît presque limpide quand la réaction est terminée. Pratiquement, on saisit facilement ce point.

Avec une burette graduée on fait couler, dans le flacon de DURAND, de l'hyposulfite de soude jusqu'à ce que l'on arrive à une coloration jaune très claire. A ce moment il reste très peu d'iode libre. On ajoute alors 2 centimètres cubes de liqueur d'amidon et l'on obtient une coloration bleu verdâtre très foncée qui passe au bleu-indigo et disparaît nettement par de nouvelles additions d'hyposulfite de soude.

L'hyposulfite de soude, au contact de l'iode, produit du tétrathionate de soude et de l'iodure de sodium :



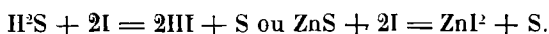
La réaction est d'une sensibilité extrême (surtout quand on a le soin de n'ajouter l'empois d'amidon que lorsque la majeure partie de l'iode est détruit, pour éviter la formation de flocons bleus d'iodure d'amidon), l'addition de 1/10 de centimètre cube d'hyposulfite détermine très nettement la disparition d'une teinte bleu foncé.

1574. Nota. — Avant chaque série de dosages on fait un essai à blanc sur 5 grammes d'un métal peu sulfureux ; pendant ce temps, le tube de porcelaine atteint la température voulue et on s'assure du bon fonctionnement de l'appareil.

1575. — PRÉPARATION DES LIQUEURS. — 1° *Liqueur d'acétate de zinc.* — Dissoudre 25 grammes d'acétate de zinc cristallisé pur dans 1 litre d'eau. Ajouter 1 centimètre cube d'acide acétique pour détruire le léger louche que présente, parfois, la solution d'acétate.

¹ On reconnaît que la quantité de liqueur d'iode ajoutée est plus que suffisante à la coloration brune que conserve la liqueur quand tout le sulfure de zinc a été détruit.

1576. 2° Liqueur titrée d'iode. Dissoudre 7^{sr},928 d'iode pur, au moyen de 25 grammes d'iodure de potassium pur et d'une quantité d'eau suffisante pour faire 1 litre. 1 centimètre cube de cette liqueur contient une quantité d'iode correspondant à 0,001 de soufre. En effet, d'après la formule



32 de soufre correspondent à 253,70 d'iode.

Donc : $\frac{32}{253,7} = \frac{1}{x}$; d'où $x = 7,928$.

En sorte que 7^{sr},928 d'iode correspondent à 1 de soufre. Donc 1 centimètre cube de la liqueur d'iode correspond à 0,001 de soufre.

1577. 3° Liqueur d'amidon. — On prend 1 gramme d'amidon de grain ou de féculé de pomme de terre que l'on met en bouillie claire, avec quelques centimètres cubes d'eau froide, dans un mortier de verre. On fait tomber cette bouillie dans un vase contenant 150 centimètres cubes d'eau bouillante. On agite bien, on filtre et on utilise la liqueur claire qui peut se conserver pendant deux ou trois jours¹.

1578. 4° Liqueur titrée d'hyposulfite de soude. — Dissoudre 10 grammes d'hyposulfite de soude, cristallisé pur, et 2 grammes de carbonate d'ammoniaque, dans l'eau. Porter le volume à 1 litre. Il faut environ 15 centimètres cubes de cette liqueur pour décolorer 10 centimètres cubes de liqueur d'iode.

1579. Nota. — On ajoute le carbonate d'ammoniaque pour accroître la stabilité de l'hyposulfite de soude.

1580. Observation. — Les liqueurs d'iode et d'hyposulfite peuvent s'altérer au contact de l'air et à la lumière. Afin de conserver plus aisément ces liqueurs, on les introduit dans des flacons de verre jaune qui peuvent eux-mêmes être renfermés dans un petit meuble en bois peint et verni en noir.

Ce petit meuble (fig. 151) comprend en même temps une burette graduée disposée de telle façon qu'elle est soustraite à la lumière lorsque les parties supérieures sont fermées. Le croquis et la légende

¹ Depuis quelque temps nous employons l'empois d'amidon alcalin obtenu suivant les indications de M. H. PELLER en préparant la bouillie avec 5 centimètres cubes d'une solution potassique à 10 p. 100 et continuant comme il est dit ci-dessus. Cet empois est très sensible; 5 ou 6 gouttes suffisent pour déterminer une puissante coloration bleue dans les conditions du titrage.

suffisent pour montrer clairement la disposition et l'usage du nécessaire.

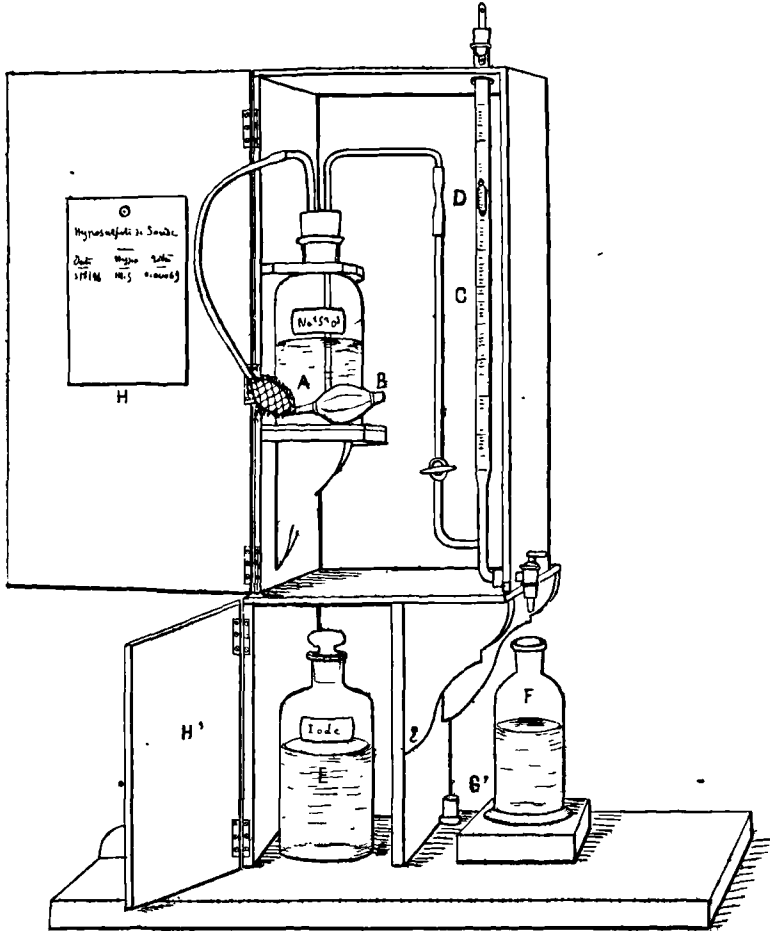


Fig. 151. — Nécessaire pour le titrage du soufre au moyen de l'iode et de l'hyposulfite de soude.

A, flacon renfermant la liqueur titrée d'hyposulfite de soude. — B, poire de caoutchouc pour refouler la liqueur d'hyposulfite dans la burette graduée. — C, burette graduée : 50 centimètres cubes par 1/10 de centimètre cube. — D, flotteur Erdmann. — E, flacon en verre jaune brun contenant la liqueur d'iode. — F, flacon de DURAND dépourvu de sa tubulure, dans lequel on effectue le titrage du soufre. — G, G', bouchon et petit tube obturateur. — H H', petit meuble en bois noirci dans lequel on referme la burette et les flacons qui contiennent les liqueurs titrées.

(Environ 18 grandeur.)

1581. Détermination du titre de la liqueur d'hyposulfite. — Dans un flacon de DURAND, dépourvu de sa tubulure, on verse 200 centimètres

cubes de liqueur de zinc acétique et une quantité exactement mesurée de liqueur d'iode, puis on décolore par addition d'hyposulfite de soude en se servant de l'empois d'amidon comme indicateur.

Supposons que, pour détruire la coloration de 10 centimètres cubes de liqueur d'iode, il ait fallu 15 centimètres cubes de liqueur d'hyposulfite, on dira :

15 centimètres cubes hyposulfite correspondant à 0,079 iode ou 0,010 soufre.

1 centimètre cube hyposulfite correspondra à $\frac{0,010}{15} = 0,000666$.

Le titre de l'hyposulfite est donc de 0,000666. Ceci posé, si, en opérant sur 5 grammes de métal, il a fallu, après avoir ajouté 10 centimètres cubes de liqueur d'iode, dans le flacon de DURAND, verser avec la burette 11 centimètres cubes de liqueur d'hyposulfite, on peut conclure qu'il y a une quantité d'iode, correspondant à $15-11 = 4$ centimètres cubes d'hyposulfite, qui a réagi sur le sulfure de zinc :

On a donc $\frac{(15-11) 0,000666 \times 100}{5} = 0,053$ p. 100 de soufre.

En général, l'iode pur bi-sublimé suffit pour déterminer le titre de l'hyposulfite. On le considère comme chimiquement pur.

D'ailleurs il est facile de vérifier la pureté de l'iode au moyen d'une solution d'un corps inaltérable, tel que l'acide arsénieux.

L'iode agit sur l'acide arsénieux suivant l'équation :



d'après laquelle on voit que 507,4 d'iode oxydent 198 d'acide arsénieux

Donc $\frac{507,4}{198} = \frac{7,928 \text{ (iode par litre)}}{x} x = 3^{sr},093$.

Si l'on dissout 3^{sr},093 d'acide arsénieux au moyen de 3 grammes de bicarbonate de soude et si l'on parfait le volume à 1 litre, 10 centimètres cubes de cette liqueur correspondront à 10 centimètres cubes ou 0,079 de la liqueur d'iode.

Maintenant, pour vérifier le titre de la liqueur d'iode, on versera 10 centimètres cubes de liqueur d'acide arsénieux, exactement mesurés dans un flacon de DURAND ; on étendra à 200 centimètres cubes avec de l'eau et après avoir ajouté quelques gouttes d'empois d'amidon, on fera couler l'iode, au moyen d'une burette graduée, jusqu'à coloration bleue persistante. Si l'iode employé était parfaitement pur il faudrait exactement 10 centimètres cubes de liqueur d'iode. Sinon l'on fera les corrections nécessaires et on en tiendra compte pour fixer le titre de l'hyposulfite,

1582. Conservation des liqueurs. — En prenant les précautions signalées ci-dessus et qui consistent à conserver la liqueur d'iode à l'abri de l'évaporation dans un flacon de verre jaune ou brun, cette solution se conserve très bien. Quant à l'hyposulfite, son altération est très faible, ainsi que le montre le tableau suivant :

DATE DU TITRAGE	HYPOSULFITE correspondant à 10 cent. cubes d'iode.	TITRE CORRESPONDANT
	cc.	cc.
33 juillet 1895	14,1	1 = 0,000709 de soufre.
25 — —	14,0	= 0,000714 —
26 — —	14,1	= 0,000709 —
1 ^{er} août —	14,1	= 0,000709 —
2 — —	14,0	= 0,000714 —
3 — —	14,0	= 0,000714 —
5 — —	14,1	= 0,000709 —

Du reste, la vérification du titre de l'hyposulfite est très facile et on la fait pour chaque série de dosages de soufre. Il suffit de prendre 10 centimètres cubes de liqueur d'iode que l'on ajoute à 200 centimètres cubes de liqueur de zinc acétique contenus dans un flacon de Durand et quelques gouttes d'empois : on verse l'hyposulfite jusqu'à décoloration.

1583. Nota. — I. Dans les essais pour la détermination du titre de l'hyposulfite on a fait varier dans des limites très larges :

- a. La quantité de liqueur d'iode ;
- b. La rapidité du titrage ;
- c. La durée du séjour de l'iode au contact de l'air ;
- d. La température (entre 17 et 30° C.) ;
- e. La quantité de liqueur de zinc acétique et son acidité ;
- f. La proportion de liqueur d'amidon ;
- g. Le volume total de la liqueur.

On a constaté qu'on arrivait toujours au même titre.

1584. Nota. — II. Approximation d'exactitude : nous avons dit plus haut que l'on peut apprécier très nettement à 1/10 de centimètre cube d'hyposulfite près la disparition de la teinte bleue d'iodure d'amidon. Par conséquent, en opérant sur 5 grammes de métal et avec un titre à 0,00066 de soufre, l'approximation est de 0,0013 p. 100 de soufre.

1585. Remarque. — Dosage du soufre dans les produits spéciaux.

Pour le *spiegel* :

- le *silico-spiegel* ;
- le *ferromanganèse* ;
- le *ferrosilicium* ;
- les *aciers au chrome* ;
- les *aciers au tungstène*.

On pourra employer la méthode ordinaire ci-dessus décrite.

Avec l'acier au nickel riche (30 p. 100 Ni environ) faire l'attaque par l'acide chlorhydrique au demi, l'opération dure longtemps (surtout quand le métal est en copeaux grossiers), environ deux heures.

Pour le ferrochrome on fera l'attaque au moyen de l'acide sulfurique étendu. C'est le meilleur dissolvant. L'attaque de 5 grammes de métal exige environ une heure à une heure et demie ; mais la totalité du soufre se dégage avant que l'alliage ne soit entièrement dissous.

Examen critique du procédé.

1586. En vue de la communication que nous avons faite au *Congrès international de Chimie appliquée*, nous avons présenté dans quelques pages la vérification expérimentale du procédé qui vient d'être décrit. Nous reproduirons ici ce court exposé.

Afin de vérifier l'exactitude des résultats que fournit le procédé ci-dessus, qui a été désigné sous le nom de procédé de ROLLET-CAMPREDON, on a opéré par comparaison avec une série d'échantillons de produits sidérurgiques divers dont les teneurs de soufre varient de 0,023 à 0,467 p. 100, ainsi que le montre le tableau ci-dessous qui présente, en outre les teneurs des autres éléments principaux.

1587. Composition des échantillons soumis aux essais comparatifs.

CORPS DOSÉS	N° 1 Fonte grise fine.	N° 2 Acier dur.	N° 3 Acier 1 2 dur.	N° 4 Fonte grise ordinaire.	N° 5 Fonte blanche.
Carbone combiné. . .	0,500	»	»	1,200	2,250
Carbone graphitique .	2,820	»	»	1,540	0,310
Carbone total. . .	3,320	0,680	0,270	2,740	2,560
Manganèse.	2,260	0,470	0,550	0,450	0,400
Soufre.	0,023	0,06	0,155	0,214	0,467
Silicium.	2,240	0,452	0,023	0,830	0,480
Phosphore.	0,061	0,073	0,412	0,380	0,060

Sur les perçures ou la poudre, rendues aussi homogènes que possible, de ces cinq échantillons on a dosé le soufre par les procédés différents décrits ou rappelés succinctement ci-dessous.

Nota. — Pour chaque dosage on a opéré sur 5 grammes de métal.

1588. 1° *Procédé Rollet-Boussingault*, modifié comme suit. — Le métal est attaqué par le mélange d'acides chlorhydrique et sulfurique

étendus indiqué ci-dessus, au moyen de l'appareil qui vient d'être décrit. Les gaz passent dans le tube de porcelaine et viennent barboter ensuite dans une dissolution de nitrate d'argent à 17 grammes par litre.

Le précipité de sulfure est filtré, lavé à l'eau chlorhydrique (à 5 p. 100)¹, puis à l'ammoniaque (à 1/3) et enfin à l'eau distillée; il est ensuite grillé au moufle et on pèse l'argent qui en résulte et dont le poids multiplié par 0,148 fournit le soufre. Ce procédé donne généralement des chiffres trop élevés, car avec les produits contenant beaucoup de carbone combiné ou de phosphore et d'arsenic, il se forme, dans la solution argentique, de l'acétylure d'argent et de l'argent métallique dont il n'est pas toujours facile de débarrasser complètement le sulfure. En sorte que par le grillage de ce sulfure impur on obtient un poids d'argent trop élevé et, par suite, une teneur de soufre trop forte.

De plus, nous avons démontré qu'il se forme, par le grillage, une petite quantité de sulfate d'argent ².

1589. 2° *Procédé Rollet-Campredon*, par titrage du sulfure de zinc. C'est le procédé que nous venons de décrire en détail.

1590. 3° *Procédé Rollet-Campredon*, en oxydant le sulfure de zinc. précipitant par le chlorure de baryum et pesant BaSO₄. Ce mode opératoire a pour objet de *contrôler l'exactitude du titrage*.

On opère exactement comme il a été indiqué jusqu'au moment où le sulfure de zinc est formé; puis, au lieu de titrer ce dernier par l'iode, on l'oxyde en ajoutant dans le flacon de DURAND 10 centimètres cubes d'acide acétique bromé (à 10 p. 100 de brome). Le sulfure est oxydé immédiatement. On transvase dans une fiole en forme de poire et on porte à l'ébullition pour chasser l'excès de brome ³; puis, dans la liqueur bouillante, on ajoute un faible excès d'acétate de baryum, on laisse déposer et on recueille le sulfate de baryum dont le poids, multiplié par 0,1375, donne celui du soufre.

1591. *Nota.* — On a fait pour chaque série d'essais, un essai à blanc avec les réactifs employés et on a tenu compte du sulfate de baryte trouvé.

1592. 4° *Procédé par oxydation directe.* — C'est le procédé qui sera décrit avec tous les détails qu'il comporte (voir § 1597 et suiv.).

¹ Dans le but de dissoudre les phosphures et les acétylures (d'après MIGNON).

² Voir monographie, *Revue de Liège*.

³ D'après M. de КОНИСК, la présence du brome ne nuit pas à l'exactitude du dosage, mais c'est une gêne pour l'opérateur.

Suivant l'avis de M. ARNOLD, de M. MIGNOT, de M. PHILLIPS, c'est le procédé par oxydation directe qui doit servir de *critérium* pour l'appréciation de la teneur de soufre dans les produits sidérurgiques.

Le tableau ci-dessous montre les résultats obtenus :

1593. *Teneurs de soufre obtenues dans les essais comparatifs.*

N ^{os}	DÉSIGNATION de l'échantillon.	1 ^o PROCÉDÉ Rollet- Boussingault.	2 ^o PROCÉDÉ Rollet- Campredon. (Titration de ZnS.	3 ^o PROCÉDÉ Rollet- Campredon. Oxydation de ZnS.	4 ^o PROCÉDÉ par oxydation directe.
		p. 100.	p. 100.	p. 100.	p. 100.
1	Fonte grise.	0,024	0,023	0,026	0,026
2	Acier dur.	0,074	0,068	0,068	0,058
3	Acier 1/2 dur.	0,193 ¹	0,155	0,155	0,153
4	Fonte ordinaire grise	0,213	0,214	0,215	0,219
5	Fonte blanche.	0,478	0,467	0,464	0,469

¹ Il a été fait six dosages Rollet-Boussingault qui ont donné des teneurs très diverses, savoir : 0,180, 0,180, 0,189, 0,192, 0,216, 0,234.
 Nota. — Pour tous les autres dosages, les chiffres indiqués ci-dessus sont les moyennes d'au moins trois résultats concordants. Nous considérons comme concordants :
 a. Pour les teneurs inférieures à 0,100, les résultats qui diffèrent de moins de 0,005 p. 100 de soufre;
 b. Pour les teneurs supérieures à 0,100 les résultats qui diffèrent de moins de 0,010 p. 100 de soufre.

Observations diverses.

1594. A. *Discussion des résultats.* — En prenant comme terme de comparaison les résultats obtenus par oxydation directe en observant les précautions indispensables, on voit que :

1^o Les chiffres fournis par le procédé ROLLET-BOUSSINGAULT concordent dans deux cas et sont trop élevés dans 3; il y a notamment une teneur très incertaine, c'est celle de l'acier demi-dur, *très impur*, pour lequel on n'a pas réussi à obtenir des résultats satisfaisants par suite de la formation plus ou moins abondante d'acétylure d'argent ou d'argent métallique réduit.

2^o Les chiffres fournis par les procédés ROLLET-CAMPREDON concordent procédé à procédé, ce qui prouve que le titrage est exact¹. En outre, 4 des résultats fournis par ces procédés concordent exactement avec ceux que donne l'oxydation directe. Un résultat est un peu plus fort. Nous attribuons à une circonstance fortuite cette faible différence que nous n'avons jamais observée pour d'autres échantillons.

¹ C'est une vérification pratique de la pureté de l'iode et de la justesse du titre de l'hyposulfite.

1505. B. Examen des résidus de l'attaque. — La concordance observée entre les résultats donnés par le procédé ROLLET-CAMPREDON, et par le procédé par oxydation directe montre que dans le premier procédé (évolution et hydrogénation) le soufre a été complètement dégagé du métal.

Cependant, à titre de vérification on a examiné les résidus de l'attaque. Ces résidus ont été recueillis sur filtre, lavés, séchés et projetés dans un creuset de platine contenant 1 gramme de mélange à parties égales de carbonate de soude et de potasse et 3 grammes de nitre ¹ pour oxyder le soufre restant, le graphite, etc. On a repris par l'acide chlorhydrique étendu, évaporé à sec en présence d'un excès d'HCl pour insolubiliser la silice présente. On fait une nouvelle reprise par très peu d'acide chlorhydrique, puis on étend avec de l'eau et on filtre. Dans la liqueur filtrée on ajoute un léger excès de chlorure de baryum et l'on fait bouillir; on recueille ensuite le sulfate de baryte sur un filtre.

Un essai à blanc a été fait, dans les mêmes conditions, pour s'assurer de la pureté des réactifs. On a obtenu pour les résidus des 5 attaques :

	S° •
	(rapporté au poids de métal attaqué.)
Echantillon n° 1	0,002
— 2	0
— 3	0
— 4	0,013
— 5	0,003

En sorte que, sauf pour le n° 4, les résidus sont pratiquement exempts de soufre. Il importe de noter que les dosages ont été effectués sur des résidus provenant de la dissolution des métaux dans l'acide chlorhydrique aux 2/5 (2 d'acide pour 3 d'eau).

On a opéré ainsi pour éviter la présence de l'acide sulfurique dont l'élimination complète, par lavage, aurait été difficile. De cette façon, l'attaque n'a pas été aussi bien faite que si l'on avait employé le mélange d'acide chlorhydrique et sulfurique. En effet, le dosage du soufre par dissolution avec l'acide chlorhydrique étendu a donné 0,208 p. 100 de soufre au lieu de la teneur de 0,214 obtenue par l'emploi du mélange sulfochlorhydrique. On peut donc admettre que par la dissolution des

¹ M. de KOLINCK a bien voulu nous conseiller l'emploi du peroxyde de sodium, fondu au creuset d'argent, pour oxyder le soufre des résidus. Nous avons essayé ce procédé; mais il laisse à désirer, car l'argent est attaqué et on le retrouve ensuite sous forme de chlorure qu'il faut séparer du sulfate de baryte. En outre, par suite de la chaleur intense dégagée au moment de l'oxydation du papier du filtre et du résidu graphitique,, nous avons percé un creuset d'argent par fusion locale.

produits sidérurgiques ordinaires, en opérant à l'ébullition et en condensant les vapeurs d'eau et d'acides de manière à maintenir constante la concentration du liquide d'attaque, le soufre est dégagé complètement sous forme de composés gazeux.

1596. Conclusion. — Avec le procédé *Rollet-Campredon* il est possible d'obtenir en trente minutes environ, sans filtration et sans manipulation difficiles, les teneurs de soufre des produits sidérurgiques, avec une approximation de 0,005 p. 100.

Si l'on considère que le soufre n'est pas toujours régulièrement réparti dans les diverses portions d'un même échantillon (voir § 28 et suiv.), on peut se contenter d'une telle approximation pour les analyses industrielles et, même le plus souvent, pour les recherches scientifiques.

3° Procédé gravimétrique¹.

1597. Principe. — Oxyder le soufre au moyen de l'acide nitrique bromé, l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse. On sépare la silice et on précipite, à froid, l'acide sulfurique par le chlorure de baryum en liqueur concentrée. Laisser déposer le sulfate de baryte qui est ensuite filtré, lavé, séché, calciné et pesé.

1598. Mode opératoire. — On prend 6 grammes de métal, auxquels on mélange 1 gramme de chlorate de potasse pur, et on attaque par 50 centimètres cubes d'acide azotique fort contenant 1 centimètre cube de brome; lorsque toute effervescence a cessé on ajoute 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort et on porte la capsule au bain de sable pour évaporer à sec. Reprendre par 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort que l'on évapore ensuite de façon à réduire le volume total du liquide à 10 centimètres cubes environ.

On ajoute un peu d'eau et on transvase dans un petit ballon jaugé marqué d'un trait à 60 centimètres cubes, on laisse refroidir, on parfait le volume jusqu'au trait de jauge et on filtre à travers un filtre sec. Il suffit de prélever 50 centimètres cubes de liquide clair pour avoir une quantité de liqueur correspondant à 5 grammes de métal. On opère la précipitation à froid dans une fiole conique, au moyen de 20 centimètres

¹ Cette méthode a été donnée, avec tous les détails nécessaires, pour sa mise en œuvre par M. ARNOLD (*Steel works analysis*, p. 96 à 100). Nous avons seulement modifié le mode d'attaque (M. ARNOLD emploie l'eau régale) et on a ajouté du chlorate de potasse afin d'introduire dans la solution un sel potassique décomposable pour que l'acide sulfurique puisse former un sel fixe à haute température.

cubes de solution de $Ba Cl^2$ à 10 p. 100. On ajoute un peu d'eau de façon à obtenir un volume total d'environ 100 centimètres cubes, on agite bien et on laisse déposer à *froid* jusqu'au lendemain, le précipité de sulfate de baryte.

On filtre en décantant aussi bien que possible la liqueur claire, puis on fait tomber le précipité lui-même. On lave le précipité et le filtre alternativement avec une solution chaude d'acide chlorhydrique très dilué (10 p. 100) et avec de l'eau froide, jusqu'à ce que tout le sel de fer soit éliminé, ce dont on assure au moyen de sulfoeyanure d'ammonium qui ne doit pas donner de coloration rose avec les eaux de lavage.

On dessèche le filtre et le précipité, puis on les calcine et on pèse le sulfate de baryte.

Il est absolument indispensable de faire dans les mêmes conditions que pour les dosages réels, un essai à blanc de tous les réactifs employés. S'il y a lieu on déduit le poids de sulfate de baryte fourni par l'acide sulfurique des réactifs. (Dans l'exemple que cite M. ARNOLD l'essai à blanc a donné 0,0072 de sulfate de baryte.)

On considérait comme nécessaire, jusqu'à présent, pour assurer l'exactitude des résultats, d'évaporer la solution de chlorure ferrique jusqu'à ce qu'il commençât à se former une écume à sa surface afin de chasser tout l'acide chlorhydrique libre. Il était de règle également de précipiter le sulfate de baryte en liqueur fortement étendue.

La nécessité de ces précautions, comme bien d'autres traditions chimiques, ne repose sur aucun fondement. M. L. ARCHBUTT a prouvé que l'on obtient de meilleurs résultats en opérant en liqueur concentrée modérément acide qu'en suivant les anciennes coutumes. Les essais subséquents de M. ARNOLD ont pleinement confirmé les assertions de M. ARCHBUTT.

M. ARNOLD insiste pour que pour la précipitation du sulfate de baryte soit faite à froid. En précipitant à l'ébullition le sulfate de baryte obtenu est fréquemment rouge car il peut retenir une petite quantité de sel basique de fer, insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu.

La méthode ci-dessus décrite est longue et assez délicate. Elle exige de la part de l'opérateur beaucoup de soins et une certaine pratique. Celle-ci une fois acquise on obtient des résultats concordants et très dignes de confiance, surtout pour les teneurs un peu élevées. Le sulfate de baryte obtenu est toujours blanc. Ce n'est évidemment pas une méthode que l'on puisse adopter pour le travail courant des laboratoires d'usines; mais elle peut et doit servir, suivant M. ARNOLD, de *méthode type* quand il s'agit d'apprécier la justesse des résultats fournis par

d'autres modes opératoires. Tel est également l'avis de M. MIGNOT qui dit : « De toutes les méthodes que nous venons de décrire, celle qui doit servir de *criterium* est celle par oxydation directe et pesée du soufre à l'état de sulfate de baryte¹. »

1599. Conclusion et remarques générales. — Il existe bien des façons de doser le soufre. Dans la monographie que nous avons publiée dans la *Revue Universelle des Mines de Liège* (numéros de septembre, octobre et novembre 1896), on pourra trouver la description complète de cinq *procédés d'évaluation* et de 65 *procédés de dosage*.

Nous considérons que l'emploi judicieux des trois procédés signalés et décrits ci-dessus peut et doit suffire largement pour répondre à tous les *desiderata* du chimiste métallurgiste.

V et VI. — Phosphore et Arsenic.

DIVISION DU SUJET

1600. A. Dosage du phosphore en l'absence de l'arsenic ou en présence de faibles quantités d'arsenic.

1° *Procédés gravimétriques par le phosphomolybdate :*

a. Rapide (une seule précipitation);

b. Moins rapide (plusieurs précipitations sont nécessaires).

2° *Procédés gravimétriques mixtes, phosphomolybdate et phosphate ammoniac-magnésien :*

3° *Procédés volumétriques par le phosphomolybdate :*

a. Procédé par le caméleon;

b. Procédé alcalimétrique (procédé très rapide du laboratoire de Pittsburgh).

4° *Procédés densimétriques.*

1601. B. Dosage du phosphore en présence de l'arsenic et dosage simultané de l'arsenic.

1602. Avant-propos. — Tous les produits sidérurgiques renferment du phosphore dont la teneur varie depuis 0,010 dans certains fers de Suède jusqu'à 3 p. 100 dans les fontes Thomas du Hanovre. L'influence fâcheuse de la présence du phosphore sur les propriétés des fers ou

¹ M. FRANCIS C. PHILIPPS dit aussi (*Industries and Iron*, 3 janvier 1896, p. 10) : « Dans les laboratoires des usines métallurgiques on admet que par l'emploi de la méthode par évolution, il peut se produire une erreur, et dans les cas où une grande exactitude est nécessaire, on emploie de préférence la méthode par l'eau régale. »

des fontes est nettement démontrée. L'arsenic existe aussi presque toujours à côté du phosphore.

Les travaux récents de M. STEAD¹ ont prouvé que l'arsenic n'exerce pas sur les propriétés des métaux une action aussi nuisible que le phosphore.

De très nombreuses méthodes ont été proposées pour le dosage du phosphore. Nous décrirons les plus importantes parmi celles dont nous avons éprouvé l'exactitude et la commodité. Si l'arsenic ou le titane existent dans le métal en même temps que le phosphore, il est indispensable d'employer des méthodes spéciales qui seront également décrites.

A. — Dosage du phosphore en l'absence de l'arsenic ou en présence de petites quantités d'arsenic.

Les réactions mises à profit pour le dosage du phosphore par les procédés ordinaires sont communes à l'arsenic, de telle sorte que l'on court le risque de compter comme phosphore tout ou partie de l'arsenic existant dans le métal analysé. Cependant pour les essais courants surtout lorsque la teneur d'arsenic est très faible on peut négliger sa présence sans s'exposer à de trop graves erreurs.

1° PROCÉDÉS GRAVIMÉTRIQUES PAR LE PHOSPHOMOLYBDATE D'AMMONIAQUE

a. *Procédé rapide* (une seule précipitation).

1603. Principe. — Oxyder le phosphore contenu dans le métal de manière à transformer le phosphore en acide phosphorique que l'on précipite en liqueur azotique et à 60° C. par le molybdate d'ammoniaque. Le précipité jaune grenu ainsi formé est filtré, lavé, séché. Il contient 0,0163 p. 100 de phosphore. La faiblesse du coefficient assure la sensibilité de la méthode.

Mode opératoire. — Celui-ci varie avec la nature du métal.

1604. a. Fers et aciers pauvres en silicium : Si < 0,100.

Attaquer 1 gramme de perçures par 12 centimètres cubes $\frac{\text{AzO II}}{2}$ dans une petite capsule de porcelaine de 110 millimètres de diamètre. Quand l'effervescence a cessé, on ajoute 3 centimètres cubes HCl fort et on évapore à sec au bain de sable. On reprend avec 6 centimètres

¹ *Iron and Steel Institute.* Voir aussi : *la Métallurgie* (19 et 26 juin 1895). Traduction résumée de M. L. CAMPREDON, du travail de M. STEAD.

cubes AzO^3H et 4 centimètres cubes HCl forts et on chauffe pour expulser HCl . On étend avec de l'eau et on fait tomber le tout dans une petite fiole-poire de 150 centimètres cubes; la liqueur et l'eau de lavage occupent environ 50 centimètres cubes. On neutralise par l'ammoniaque jusqu'à l'apparition de quelques flocons d'oxyde ferrique qui sont redissous avec quelques gouttes d'acide nitrique fort. On porte la liqueur à 60°C . en chauffant sur un brûleur et on ajoute 20 centimètres cubes de liqueur molybdique préparée comme il a été dit (v. § 348). Agiter vivement pendant un instant. Le précipité jaune grenu de phosphomolybdate apparaît, on favorise la précipitation et le dépôt en conservant la liqueur pendant deux ou trois heures à une température voisine de 30° à 40°C . Filtrer le précipité sur un double filtre taré en ayant soin de couper la pointe du filtre extérieur (précaution qu'il importe d'observer car de cette façon si la liqueur filtre louche, le précipité n'est pas retenu par le filtre extérieur), laver avec de l'eau acidulée à 4 p. 100 d'acide nitrique, sécher à l'étuve à $100 - 110^\circ \text{C}$. et peser quand la pointe du filtre qui contient le précipité prend une coloration bleue.

Le phosphomolybdate multiplié par 0,0163 = Ph.

On peut aussi, suivant MEINCKE, recueillir le précipité jaune sur un seul filtre sans cendres; on lave et dessèche le précipité qui est calciné au rouge sombre dans une capsule de porcelaine, on obtient ainsi le composé fixe, vert (25MoO^3) P^2O^5 qui contient 1,72 p. 100 P et 3,94 p. 100 P^2O^5 .

1605. Nota. — Suivant ce mode opératoire on néglige la séparation de la silice par filtration. Si l'on suppose que le métal contient 0,100 p. 100 de Si correspondant à 0,200 p. 100 environ Si O^2 , on aura sur le filtre avec le phosphomolybdate 0,002 de Si O^2 qui seront comptés comme phosphomolybdate et augmenteront de 0,003 p. 100 la teneur réelle de Ph. On voit que l'écart est insignifiant et qu'il n'est pas nécessaire pour les essais courants et journaliers des usines de procéder à la filtration.

1606. β . Fers et aciers siliceux ou graphitiques. Fontes ordinaires, grises ou blanches. Fontes spéciales, manganésées, etc.

Attaquer 1^{er}, 200 de métal dans une capsule de porcelaine ou dans une fiole en forme de poire (pour les matières difficilement attaquables) par 20 centimètres cubes $\frac{\text{AzO}^3\text{H}}{2}$, ajouter 6 centimètres cubes HCl fort et évaporer à sec comme dans la variante α pour rendre la silice insoluble. Reprendre par 10 centimètres cubes $\text{AzO}^3\text{H} + 6$ centimètres cubes HCl fort, faire tomber le tout: liqueur, silice, graphite

dans un ballon jaugé de 60 centimètres cubes; compléter le volume avec de l'eau froide; filtrer sur un filtre à plis et sec; prélever 50 centimètres cubes de liqueur correspondant à 1 gramme de métal; verser dans la fiole-poire et continuer exactement comme pour α .

1607. Nota. — Pour les fontes notablement phosphoreuses on se contentera de prendre 0^{sr},600 de métal. Faire 60 centimètres cubes, prendre 50 centimètres cubes, correspondant à 0^{sr},500, par filtration partielle.

1608. b. Procédé de M. Carnot par double précipitation. — Pour les fers, les aciers et les fontes pures on opère sur 5 grammes de métal.

Pour les fontes phosphoreuses on prend 0^{sr},500 à 1 gramme.

Attaquer par 40 centimètres cubes d'acide nitrique au demi. Après attaque ajouter 10 centimètres cubes SO⁴H² fort (2 centimètres cubes par gramme de métal). Evaporer à sec pour chasser complètement AzO³H et insolubiliser la silice.

Redissoudre dans 50 centimètres cubes d'eau bouillante, filtrer, laver.

La liqueur filtrée contient de la matière organique (du carbone); on la brûle en ajoutant 1 gramme d'acide chromique et chauffant à l'ébullition pendant trente minutes. La liqueur réduite à 40 centimètres cubes environ par évaporation est additionnée de 4 grammes de sulfate d'ammoniaque et de 50 centimètres cubes de liqueur molybdique et on chauffe à l'ébullition pendant une heure. On laisse refroidir et on filtre en lavant le précipité molybdique par décantation dans la fiole. Puis on dissout le précipité par 13 centimètres cubes d'ammoniaque étendue au demi et chaude et on lave le filtre avec de l'eau ammoniacale. La liqueur filtrée additionnée de l'eau de lavage est ensuite acidifiée avec de l'acide nitrique et on laisse déposer à 40°C. pendant deux heures. On recueille le précipité sur un double filtre taré, on le dessèche à 100°C et on le pèse.

On obtient de la sorte un précipité très net répondant à la formule $\text{Ph}^2\text{O}^{24}\text{MoO}^3\text{3}(\text{AzH}^2)^3\text{O}^3\text{H}^2\text{O}$ (CARNOT) qui contient 1,628 p. 100, soit 1,63 p. 100 de phosphore.

**2° PROCÉDÉS GRAVIMÉTRIQUES MIXTES
PAR PRÉCIPITATIONS SUCCESSIVES AVEC LA LIQUEUR MOLYBDIQUE
ET LA MIXTURE MAGNÉSIEUNE**

1609. Quand le précipité de phosphomolybdate est abondant et que l'on conserve quelque doute sur sa composition réelle, on peut le

dissoudre sur filtre par l'ammoniaque étendue exactement comme on l'a fait par le procédé CARNOT, puis dans la solution ammoniacale on reprécipite le phosphore au moyen de la mixture magnésienne (voir § 353) ajoutée peu à peu, et, en agitant, dans la liqueur froide. Il se forme ainsi du phosphate ammoniaco-magnésien cristallin dont la précipitation est complète au bout de quelques heures. On recueille ce précipité sur filtre, on le lave à l'eau ammoniacale, on le sèche, on le calcine et on le pèse comme il a déjà été dit plusieurs fois.

1610. Nota. — *a.* Pour les teneurs élevées de Ph on pourra vérifier de cette façon les résultats fournis par la pesée du phosphomolybdate.

$$\text{Mg}^2 \text{P}^2\text{O}^7 \times 0,2783 = \text{P}.$$

1611. — *b.* Cette méthode n'est pas très sensible, en opérant sur 1 gramme de métal, 0,001 de pyrophosphate représente :

$$0,0002783 \text{ P, soit } 0,0278 \text{ p. } 100$$

Tandis que dans les mêmes conditions 0,001 de phosphomolybdate d'ammoniaque correspond à 0,0000163 P, soit 0,0016 P. Ce qui revient à dire que la méthode par le molybdate avec pesée du précipité jaune molybdique est environ 17 fois plus sensible que la méthode par la magnésie.

1612. — *c.* Au lieu de calciner le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien pour le transformer en pyrophosphate que l'on pèse, on peut le dissoudre dans l'acide acétique et procéder au titrage de l'acide phosphorique au moyen de l'acétate d'urane, ainsi que nous le verrons à propos du dosage de P^2O^5 dans les scories de déphosphoration (§ 1830 et suiv.).

3° PROCÉDÉS VOLUMÉTRIQUES PAR LE PHOSPHOMOLYBDATE

a. Au moyen du permanganate de potasse.

1613. Principe. — Précipiter le phosphore sous forme de phosphomolybdate d'ammoniaque qui est ensuite dissous dans l'ammoniaque étendue. Dans la liqueur ammoniacale on réduit l'acide molybdique à un état inférieur d'oxydation ($\text{Mo}^{12}\text{O}^{19}$ d'après WERNCKE) au moyen du zinc et de l'acide sulfurique dilué. Puis on peroxyde l'oxyde inférieur $\text{M}^{12}\text{O}^{19}$ au moyen du permanganate de potasse dont la quantité employée permet de calculer Ph (PISANI).

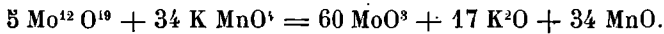
1614. Mode opératoire. — La précipitation du phosphore est effectuée à la manière ordinaire par la liqueur molybdique. Le précipité jaune est lavé d'abord avec de l'eau acidulée à 4 p. 100 d'acide nitrique, puis avec de l'eau à 1 p. 100 d'acide ensuite avec une solution neutre d'azotate de potasse et enfin avec de l'alcool; on dissout ce précipité au

moyen de 30 centimètres cubes d'ammoniaque diluée au quart et on fait tomber la liqueur dans un ballon de 1 litre où l'on a placé 10 grammes de copeaux de zinc distillé pur. On verse aussi dans le ballon 80 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué au quart et on laisse agir pendant vingt à trente minutes à froid. Pour gagner du temps, on peut faire bouillir. L'acide molybdique du phosphomolybdate est réduit, la liqueur passe du jaune au vert, puis à l'indigo, elle devient ensuite vert sombre et finalement rose brun.

A ce moment on étend avec 200 centimètres cubes d'eau et on filtre s'il y a lieu sur un tampon lâche de coton de verre pour retenir les morceaux de zinc ; on lave avec de l'eau froide et on étend à 500 ou 600 centimètres cubes.

La liqueur est additionnée peu à peu de permanganate de potasse titré, contenu dans une burette graduée, jusqu'à coloration rose très nette.

1615. Détermination du titre de la liqueur de permanganate. — On pourrait calculer le titre de la liqueur en se basant sur la réaction suivante indiquée par EMMERTON :



Mais il est plus simple d'opérer comparativement avec une quantité connue de phosphomolybdate d'ammoniaque desséché à 100° C. On prendra par exemple (d'après les indications de M. CARNOT) 0,307 de phosphomolybdate d'ammoniaque correspondant à 0,005 P.

1616. I. Remarques. — Voici l'appréciation de M. DESHAYES qui a étudié cette méthode (*Génie civil* du 13 novembre 1876).

« On a fait deux coulées d'acier Martin ayant pour but de vérifier l'exactitude du dosage du Ph en comparant les quantités entrées en jeu, d'après l'analyse des riblons et des fontes aux quantités trouvées dans les scories et le métal final. Cette dernière comparaison a montré que les dosages du phosphore pouvaient être considérés comme absolument exacts. »

1617. — II. De notre côté, nous avons fait quelques essais comparatifs de dosage par pesée et par titrage sur des aciers Martin-Siemens.

	OBTENU Ph p. 100	
	(Par pesée méth. α).	(Par titrage avec caméléon.
A.	0,078	0,069
B.	0,044	0,049
C.	0,080	0,090
D.	0,033	0,041
E.	0,060	0,069

Nota. — Le titre du caméléon a été pris au moyen du phosphomolybdate provenant de la précipitation de quantités connues de phosphate d'ammoniaque dont la pureté avait été préalablement vérifiée. On a pris 20 centimètres cubes de liqueur phosphate d'ammoniaque à 0^{gr},426 par litre correspondant à 0,002 de Ph ou 0,123 de phosphomolybdate et on a trouvé 0,126 de précipité jaune desséché à 100° C.

b. *Alcalimétriquement (Procédé très rapide employé au laboratoire de Pittsburgh).*

1618. Pour doser le phosphore par la méthode rapide il faut environ trois ou quatre heures. Quand on veut obtenir plus rapidement les résultats avec la même exactitude on peut employer la méthode dite de Pittsburgh qui nous a donné de bonnes teneurs en *vingt-cinq ou trente minutes*.

1619. *Principe de la méthode.* — Précipiter le phosphore à une température assez élevée (80° C.) en agitant pour favoriser le dépôt rapide du précipité de phosphomolybdate. Filtrer, laver le précipité avec de l'eau acidulée par l'acide azotique puis avec une dissolution de nitre. Traiter le précipité par une quantité connue de soude caustique. L'acide phosphorique du précipité sature une partie de la soude; titrer avec de l'acide azotique la soude non employée pour la neutralisation; cela permet de déterminer la teneur de phosphore.

1620. *Mode opératoire.* — Dissoudre 2 grammes de métal (acier) dans 75 centimètres cubes d'acide azotique au demi; faire bouillir, ajouter 5 centimètres cubes de solution de permanganate à 10 grammes par litre pour oxyder les matières charbonneuses; dès que l'oxyde de manganèse commence à se séparer on ajoute 0^{gr},050 de sucre. L'oxyde se dissout et la liqueur s'éclaircit. On ajoute 25 centimètres cubes d'ammoniaque au demi, on porte à 85° C., on ajoute 50 centimètres cubes de liqueur molybdique. On agite pendant cinq minutes. On filtre rapidement sur un filtre simple, on lave cinq fois avec de l'acide azotique à 1/100; puis cinq fois avec du nitre à 1/1000. On introduit le filtre et son contenu dans une fiole-poire et on ajoute 10 centimètres cubes de soude titrée, on verse deux ou trois gouttes de phénol-phtaléine comme indicateur et on y fait couler de l'acide azotique titré jusqu'à disparition de la teinte rouge.

Liquieurs nécessaires :

A. Acide azotique pour les attaques $D = 1,15 \frac{AzO^3H}{3}$;

B. Caméléon pour oxydation. Liqueur à 10 grammes par litre;

- C. Acide azotique pour les lavages, 10 centimètres cubes par litre ;
- D. Nitre pour les lavages, 1 gramme par litre ;
- E. Soude pour les titrages, 7^{sr}, 700 par litre ;
- F. Acide azotique pour les titrages, 20 centimètres cubes par litre ;
- G. Solution de phénolphtaléine. Dissoudre 0,500 de phénolphtaléine dans 100 centimètres cubes d'alcool à 35°.

1621. *Détermination du titre de l'acide azotique.* — On commence d'abord par *égaler* les liqueurs de soude et d'acide azotique, de façon que 10 centimètres cubes du dernier réactif saturent exactement 10 centimètres cubes du premier. Ceci fait, on prend un poids connu soit 0^{sr},062 (correspondant à 0^{sr},001 de phosphore) de phosphomolybdate d'ammoniaque pur desséché à 100 — 110° C. et on les traite par 10 centimètres cubes de liqueur de soude. Le précipité jaune se dissout. On ajoute deux ou trois gouttes de solution alcoolique de phénolphtaléine et on neutralise avec l'acide nitrique. Au lieu de 10 centimètres cubes = T, il ne faut plus que 6 centimètres cubes par exemple (t) de liqueur d'acide azotique. Il n'y a donc eu une quantité (T — t) de soude ou d'acide azotique (puisqu' 10 centimètres cubes de soude = 10 centimètres cubes d'acide azotique) qui a été neutralisée par l'acide phosphorique du phosphomolybdate.

$$\text{D'où titre} = \frac{\text{Ph}}{(T-t)}.$$

Exemples — Pris.

1° 0,062 phosphomolybdate	=	0,001 Ph
2° 0,062	—	= 0,001
3° 0,123	—	= 0,002.

Dissous chacune de ces quantités dans 40 centimètres cubes de soude (dont 10 centimètres cubes = 10 centimètres cubes acide azotique) et titré par acide azotique. Obtenu :

T	t	(T — t)
1° 10,0	6,0	4,0
2° 10,0	6,0	4,0
3° 10,0	2,0	8,0

D'où titre de 1 centimètre cube acide azotique = $\frac{0,001 \text{ Ph}}{4} = 0,00025$
 ou bien $\frac{0,0020 \text{ Ph}}{8} = 0,00025.$

1622. *Observation importante.* — Telle qu'elle vient d'être décrite la méthode ci-dessus s'applique sans difficulté aux fers et aux aciers peu

siliceux. Pour les aciers graphiteux et siliceux et pour les fontes il faut modifier comme suit le mode d'attaque. Prendre 2^{sr},400 de fonte, attaquer par 90 centimètres cubes acide azotique au tiers; faire bouillir jusqu'à disparition des vapeurs nitreuses; ajouter une ou deux fois 0^{sr},500 de caméléon en cristaux, puis 0^{sr}050 de sucre ou davantage si c'est nécessaire, la liqueur s'éclaircit. Faire refroidir, parfaire à 120 centimètres cubes, filtrer sur filtre à plis, prélever 100 centimètres cubes liqueur = 2 grammes métal et continuer l'opération comme pour les aciers.

1623. *Nota.* — Dans les cas pressants nous avons employé cette méthode qui nous a donné de très bons résultats.

4° PROCÉDÉS DENSIMÉTRIQUES

Ces procédés sont de deux sortes A, et B, savoir :

1624. *A.* Dosage densimétrique direct, par pesée, au moyen du *picnomètre* ou flacon de densité;

1625. *B.* Dosage densimétrique indirect en appréciant le volume occupé par le précipité molybdique.

A. — DOSAGE DENSIMÉTRIQUE DIRECT (décrit par E. Metz)

1626. *Principe.* — Déterminer la densité de la liqueur mère de précipitation et de la même liqueur contenant le précipité en suspension. Par le calcul on obtient le poids correspondant de phosphomolybdate.

La liqueur à précipiter est introduite dans un tube à boule muni à sa partie inférieure d'une tubulure étroite et d'un robinet de verre. On fait la précipitation dans la boule, puis on laisse le précipité se déposer dans la tubulure, d'où on le fait tomber dans le picnomètre en ouvrant le robinet de verre.

Un essai comporte les opérations suivantes :

- 1° Pesée du picnomètre vide;
- 2° — rempli d'eau distillée;
- 3° — rempli de liquide précipitant;
- 4° — contenant le précipité au sein du liquide précipitant.

On calcule comme suit la valeur de x , poids du précipité.

$$x = \frac{S(G - g)}{S - s}$$

formule dans laquelle :

S est le poids spécifique du précipité (3,252 d'après M. METZ);
 s — de la solution dans laquelle se trouve le précipité;

G, le poids du picnomètre rempli de dissolution contenant le précipité;

g, le poids du picnomètre rempli de solution précipitante exempte de précipité.

1627. Remarque. — Ce procédé est applicable surtout au dosage de teneurs élevées de phosphore¹.

B. — DOSAGE DENSIMÉTRIQUE INDIRECT (EGGERTZ).

1628. Principe. — Précipiter le phosphore sous forme de phosphomolybdate d'ammoniaque dont on mesure le volume apparent après avoir déterminé son tassement régulier sous l'influence de la force centrifuge.

1629. Mode opératoire d'après (VON JÜPTNER).

On pèse, pour teneurs moyennes, 2 grammes de l'échantillon (plus pour les faibles teneurs et moins pour les aciers très phosphoreux); on dissout par 30 centimètres cubes d'acide nitrique on parfait l'oxydation du phosphore au moyen de permanganate potassique, puis on fait disparaître le précipité de peroxyde manganique par addition d'une petite quantité d'acide oxalique. La solution est additionnée de 0^{sr},75 de nitrate ammonique, chauffée à 60° et traitée par 50 centimètres cubes de liqueur molybdique.

On maintient la température de 60° jusqu'à précipitation complète, puis on abandonne au repos jusqu'à ce que la liqueur soit parfaitement limpide. On décante la liqueur et, au moyen d'une pissette garnie d'une solution de nitrate ammonique, on fait passer le précipité dans un petit vase spécial, sorte d'ampoule ou d'éprouvette, se rétrécissant à la partie inférieure et se terminant par un tube étroit, gradué en millimètres cubes ou en degrés empiriques, dans lequel le précipité se rassemblera.

Les vases gradués ainsi chargés sont introduits dans une petite turbine que l'on met en mouvement à raison de 1.000 tours par minute, vitesse que l'on maintient pendant quatre minutes. Après arrêt on

¹ Voir *Revue de chimie industrielle* (juillet 1892, p. 204-207).

lit sur la graduation du tube, le volume occupé par le précipité. Si la surface de ce dernier n'est pas bien perpendiculaire à l'axe du tube gradué, on peut lire l'affleurement de la partie inférieure, celui de la partie supérieure et prendre la moyenne ; mais on obtient un résultat au moins aussi exact, surtout si la surface est courbe, en estimant directement le point d'affleurement moyen.

Pour passer du volume de précipité à la teneur en phosphore de l'acier essayé, LEDEBUR indique le chiffre de 0,0025 p. 100 par millimètre cube, lorsque l'on opère sur 0^{er},882 d'acier, ce qui équivaut à 0,0022 p. 100 si l'on opère sur 1 gramme ou 0,611 pour 2 grammes.

Mieux vaut, les volumes n'étant pas exactement proportionnels aux teneurs, dresser un tableau indiquant les teneurs qui correspondent aux volumes observés.

VON JÜPTNER donne un tableau semblable indiquant les teneurs pour les volumes variant de 2 à 31 divisions pour 1 gramme de prise d'essai. A 2 divisions correspondrait une teneur de 0,0160 p. 100 ; à 31 divisions 0,1532 p. 100 (*Revue de Liège*, juin 1895, p. 320-321).

Dans chaque laboratoire on devra établir un semblable tableau avec des échantillons types et en opérant dans des conditions toujours identiques.

Ce procédé est maintenant assez répandu dans les laboratoires des usines qui travaillent avec le convertisseur THOMAS où l'on doit faire chaque jour de longues séries de dosage de phosphore.

B — Dosage du phosphore en présence de l'arsenic. et dosage simultané de l'arsenic.

Procédé Pattinson modifié par L. Campredon.

1630. Avant-propos. — Pour obtenir des teneurs de phosphore très précises en présence de l'arsenic, on pourra employer le procédé ci-dessous qui est une modification de celui qui a été proposé par M. PATTINSON. En l'absence de l'arsenic on pourra l'employer également en le simplifiant, ainsi que nous le dirons, comme procédé de contrôle.

1631. Principe de la méthode. — Le phosphore et l'arsenic existant dans la liqueur à analyser sous forme d'acides phosphorique et arsénique précipiter l'arsenic par l'hydrogène sulfuré. Dissoudre et oxyder le sulfure d'arsenic de façon à obtenir de l'acide arsénique¹. Ce dernier est

¹ Dans la méthode primitive de PATTINSON, l'acide arsénique est précipité en liqueur ammoniacale, par addition de mixture magnésienne, sous forme d'arséniate ammo-

soumis à la distillation en présence du protochlorure de fer et d'un excès d'acide chlorhydrique. Il se forme du chlorure d'arsenic qui passe à la distillation et que l'on condense dans une petite quantité d'eau.

La liqueur distillée est neutralisée avec du carbonate d'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline, on acidifie légèrement par HCl étendu et on ajoute un excès (environ 2 grammes) de bicarbonate de soude. On titre ensuite le chlorure d'arsenic présent par addition d'une liqueur d'iode en présence de l'empois d'amidon comme indicateur.

Quand l'arsenic est peroxyd^é l'iode colore en bleu l'empois d'amidon. Réaction très nette et très sensible.

1632. Mode opératoire. — Opérer sur 2^{sr},500 de métal que l'on attaque par 30 centimètres cubes d'acide azotique à 50 p. 100 dans une capsule de porcelaine. Quand l'effervescence a cessé, on ajoute 20 centimètres cubes HCl fort et on évapore à sec de façon à détruire les nitrates. Reprendre par 20 centimètres cubes HCl fort et évaporer jusqu'à consistance sirupeuse; étendre avec de l'eau pour obtenir environ 40 centimètre cubes de liqueur. On réduit le fer au minimum en ajoutant peu à peu tout en agitant de l'hyposulfite de soude en solution à 50 p. 100. On reconnaît que la réduction est terminée à ce que l'hyposulfite ne produit plus de coloration violette au contact de la liqueur de fer qui devient verte. On chasse la majeure partie de l'acide sulfureux tenu en dissolution par addition de 2 grammes de bicarbonate de soude que l'on délaye bien dans la liqueur, puis on verse 10 centimètres cubes HCl fort; le dégagement abondant d'acide carbonique ainsi produit entraîne SO².

On procède ensuite à la précipitation des sulfures métalliques insolubles dans HCl par des additions successives de sulfure de zinc en poudre (sulfure de zinc précipité) jusqu'à ce que la liqueur présente après agitation, une odeur franche de H²S. On agite *vivement* et on laisse déposer pendant quelques minutes le précipité de sulfure d'arsenic mélangé de soufre libre et parfois de sulfure de cuivre, etc.¹.

On filtre pour séparer les sulfures qui sont lavés à l'eau bouillante

maco-magnésien, qui est filtré, calciné et pesé comme pyro-arséniate de magnésie. Pratiquée de la sorte, la méthode est longue et peu sensible. Par suite, elle est péniblement applicable au dosage de très faibles quantités d'arsenic.

¹ Si le métal essayé ne contient pas de cuivre, on ajoute à la liqueur 2 ou 3 milligrammes de cuivre sous forme de sulfate (solution de sulfate cristallisé à 4 grammes par litre : 1 centimètre cube = 0,001 Cu). Le sulfure de cuivre favorise le dépôt du sulfure d'arsenic et du soufre libre. En faisant la précipitation par le sulfure de zinc dans une liqueur fortement acidifiée, ainsi qu'on l'a prescrit, les petites quantités d'antimoine qui pourraient exister ne seront pas précipitées.

acidifiée avec HCl (50 centimètres cubes par litre), en recevant la liqueur filtrée et les eaux de lavage dans une grande fiole-poire et on poursuit les opérations en dosant :

α. Phosphore dans la liqueur filtrée ;

β. Arsenic dans le précipité.

1633. Dosage du phosphore. — On porte à l'ébullition la liqueur ferreuse afin de chasser H²S ; on ajoute 2 centimètres cubes de perchlorure de fer exempt de phosphore et d'arsenic, afin d'introduire dans la liqueur une petite quantité de sel de fer au maximum d'oxydation. Puis quand la liqueur est à 70°C. environ, on ajoute du carbonate de chaux précipité pur (absolument exempt de phosphore) par petites quantités, jusqu'à formation d'un faible précipité rougeâtre et floconneux d'oxyde de fer retenant sous forme de phosphate de fer tout le phosphore contenu dans la dissolution.

On agite, pour rassembler le précipité, qui est ensuite recueilli sur un filtre et lavé deux ou trois fois avec de l'eau froide.

La liqueur filtrée qui passe d'abord claire et vert pâle se trouble quelquefois par suite de la peroxydation du fer ; il est inutile de se préoccuper de ce détail puisque la liqueur doit être rejetée.

Le précipité d'oxyde ferrique, de phosphate ferrique et de carbonate de chaux en excès est traité sur le filtre par 10 à 20 centimètres cubes d'acide nitrique à 50 p. 100 *bouillant* et on reçoit la liqueur jaune dans une petite fiole-poire.

S'il existe un louche occasionné par une petite quantité de soufre en suspension il est aisé de le détruire en faisant bouillir la liqueur pendant quelques minutes.

On précipite le phosphore dans la liqueur claire. A cet effet on fait refroidir la fiole et on sursature par un léger excès d'ammoniaque jusqu'à formation de quelques flocons d'oxyde ferrique qui sont redissous dans quelques gouttes d'acide nitrique. On porte à 60°C, on ajoute 20 centimètres cubes de liqueur molybdique. On agite bien et on laisse déposer pendant deux heures à la température de 30 à 40°C. Le précipité jaune de phosphomolybdate est filtré, lavé, etc.

Phosphomolybdate d'ammonium $\times 0,0163 = \text{Ph}$.

1634. Remarques. — I. Ce procédé de dosage du phosphore est très précis, car le précipité de phosphomolybdate se forme dans une liqueur qui ne contient que de petites quantités de sel ferrique et en l'absence de toute trace d'acide arsénique. Or, ce dernier est toujours plus ou moins entraîné par le phosphomolybdate, ce qui force la teneur de Ph.

Pour se convaincre de la présence d'arséniomolybdate, il suffit de dissoudre le précipité jaune dans quelques centimètres cubes d'ammoniaque étendue, puis d'acidifier légèrement la liqueur au moyen de l'acide sulfurique dilué et de verser rapidement le tout, sans s'occuper du précipité jaune qui peut se former, dans l'appareil de Marsh. On constate la production de taches assez fortes lorsque le phosphomolybdate s'est formé dans une liqueur contenant une proportion sensible d'arsenic.

1635. — II. Quand la teneur du métal en phosphore est très élevée, il faut opérer par voie volumétrique pour éviter la production d'un précipité de phosphomolybdate trop fort.

Pour cela, il suffit de recevoir la dissolution nitrique du phosphate ferrique dans un ballon gradué à 250 centimètres cubes par exemple.

En prenant 50 centimètres cubes de la liqueur on opère sur 0^{gr},500 de métal
— 100 centimètres cubes — — 1^{gr}, — —

1636. Dosage de l'arsenic. — Nous avons vu ci-dessus que le sulfure d'arsenic formé pouvait être mélangé d'autres sulfures métalliques. Pour doser As on opère comme suit : Percer le filtre contenant les sulfures et faire tomber le précipité dans une petite capsule de porcelaine. On lave le filtre avec 5 centimètres cubes de solution d'hydrate potassique à 10 p. 100 et le moins d'eau possible. Puis on ajoute dans la capsule 1 centimètre cube environ de brome pour oxyder le sulfure d'arsenic qui est transformé en acide arsénique. On chasse l'excès de brome par évaporation avec HCl et on concentre jusqu'à obtenir environ 5 centimètres cubes de liqueur qui sera soumise à la distillation, au moyen de l'appareil représenté par la figure 138 (voir § 958).

On verse la liqueur concentrée dans le ballon et on rince la capsule avec 5 centimètres cubes de FeCl³ exempt d'arsenic, puis avec 25^{cc}HCl fort et on verse le tout dans le ballon. On distille de façon à réduire le volume de la liqueur à 2 ou 3 centimètres cubes. On laisse refroidir, et on verse dans l'alambic 2 centimètres cubes de FeCl³ et 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort. On distille de nouveau en réduisant le volume de la liqueur à quelques centimètres cubes¹.

Nous avons reconnu que cette deuxième distillation était nécessaire et suffisante pour faire passer tout l'arsenic dans le condenseur.

L'arsenic étant le seul des éléments métalliques pouvant distiller dans

¹ Dans leur ouvrage *A text book of Assaying*, MM. BERINGER proposent d'ajouter du chlorure de calcium à la masse dont il s'agit de séparer l'arsenic par distillation afin d'élever le point d'ébullition de la liqueur et de faciliter le départ du chlorure d'arsenic. Nous avons essayé ce tour de main ; mais dans les conditions où nous opérions il n'a pas réussi. Il a fallu faire deux distillations : dans la première on n'a recueilli que les 2/3 de la totalité de l'arsenic présent. De plus, le dépôt de chlorure de calcium insoluble dans la solution trop concentrée rend l'ébullition tumultueuse et détermine des projections désastreuses pour le succès de l'opération.

les conditions de l'opération, on se trouve en présence d'une liqueur chlorhydrique étendue contenant tout l'arsenic de l'échantillon.

Il suffit maintenant de titrer l'arsenic ; on y parvient en le peroxydant par l'iode.

A cet effet, on verse le contenu du vase B dans une fiole-poire de 500 centimètres cubes de capacité. On neutralise l'excès d'acide par addition de carbonate d'ammoniaque en léger excès, ce qui n'échauffe pas la liqueur ; puis on détruit l'excès de carbonate ajouté au moyen de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Enfin on rend la liqueur alcaline avec 2 grammes de bicarbonate de soude, on sensibilise par 1 ou 2 centimètres cubes d'empois d'amidon et on verse l'iode peu à peu au moyen d'une burette graduée jusqu'à formation d'une coloration bleue très intense et permanente.

La liqueur d'iode est préparée en diluant avec un égal volume d'eau celle que l'on emploie pour le dosage du soufre (soit 7^{gr},928 d'iode et 25 grammes d'iodure de potassium par litre). Dans ces conditions 1 centimètre cube d'iode = 0,0012 As environ. Pour prendre le titre de la liqueur d'iode on procède par distillation d'une quantité connue d'arsenic.

Nous prenons du *pyroarséniate de magnésie* contenant 48,397 p. 100 As ; c'est un composé bien défini et facile à préparer en précipitant une dissolution d'arséniate d'ammoniaque, rendue ammoniacale, par un excès de liqueur magnésienne ; l'arséniate ammoniaco-magnésien est séché et calciné ; il fournit le pyroarséniate $Mg^2As^2O^7$.

On prépare une liqueur de pyroarséniate dont 1 centimètre cube = 0,001 As en dissolvant 2^{gr},066 de pyroarséniate dans 20 centimètres cubes HCl à 50 p. 100 et complétant le volume à 1 litre.

On prend donc 5 centimètres cubes de liqueur de pyroarséniate = 0,005 As et on distille comme ci-dessus, après addition de $FeCl^2 + HCl$, etc.

La liqueur condensée est titrée comme ci-dessus. S'il faut n centimètres cubes d'iode, on a :

$$\frac{0,005}{n} = \text{titre} = \text{valeur de 1 centimètre cube d'iode.}$$

1637. Remarques. — I. Méthode très sensible, on découvre facilement une teneur de 0,005 p. 100 d'arsenic.

1638. — II. Des essais de contrôle effectués en ajoutant des quantités connues d'arsenic sous forme de pyroarséniate à des échantillons de fer pratiquement exempts d'arsenic (de tels métaux sont rares) nous ont montré que l'on obtenait bien tout l'arsenic ajouté.

Exemple : Pris 2^{gr},5 acier extra doux exempt d'arsenic, ajouté :

0^{gr},00416 As, soit 0,166 p. 100 As, trouvé :

0, 00412 As, soit 0,165 p. 100 As.

1639. — III. Il est bon d'opérer en double. Dans le premier distillat que l'on verse dans un vase à précipité de 250 centimètres cubes, on ajoute une pincée de sulfure de zinc. Si la liqueur contient de l'acide arsénieux, on observe la formation d'un précipité jaune pâle et floconneux, plus ou moins abondant, de sulfure d'arsenic, dont l'importance permet d'évaluer grossièrement la teneur d'arsenic. On évite de distiller la liqueur du second essai si le premier n'a pas donné de sulfure d'arsenic ; dans le cas contraire, on distille et on titre comme il a été dit.

1640. — IV. L'oxydation de As^2S^3 par le brome en liqueur potassique est assurée par une double action. En effet le brome agit d'abord, puis il se forme de l'hypobromite de potassium qui est décomposé peu à peu avec dégagement de brome, à mesure que le soufre du sulfure et le soufre libre s'oxydent, en produisant de l'acide sulfurique. Finalement la liqueur est acide. Quand l'évaporation du liquide est poussée très loin, la présence du cuivre se manifeste par une coloration rouge foncée, due à l'action du sel de $\text{Cu} + \text{KBr} + \text{SO}^4\text{H}^2$, et qui disparaît quand on étend avec quelques centimètres cubes d'eau. C'est une réaction très sensible pour caractériser le cuivre. Pour chasser tout le brome il est nécessaire de reprendre par l'HCl et de concentrer la liqueur. Au moment de la reprise il se produit des vapeurs de brome.

1641. — V. Préparation de FeCl^2 exempt de As, FeCl^3 et CaCO^3 exempts de Ph et As :

FeCl^2 : Prendre 50 grammes de fer de Suède aussi pur que possible, dissoudre dans 500 centimètres cubes HCl au demi. Faire passer un courant d' H^2S . Filtrer et faire bouillir la solution pour chasser H^2S , porter le volume à 1 litre dont on prend 500 centimètres cubes.

FeCl^3 : Les 500 centimètres cubes de liqueur qui restent sont additionnés de 10 centimètres cubes FeCl^3 provenant de la peroxydation par AzO^3H de 10 centimètres cubes de la liqueur de FeCl^2 ; on chauffe à 70°C , et on ajoute un excès de CaCO^3 , il suffit de filtrer pour séparer le précipité qui contient la totalité de Ph, et de peroxyder la liqueur par un faible excès d'acide nitrique, à l'ébullition. On complète le volume à 500 centimètres cubes.

Donc 500 centimètres cubes = 25 grammes Fe.

— 1 — — = 0,050 Fe.

CaCO^3 : Le carbonate de chaux précipité que l'on trouve dans le commerce est rarement pur, c'est-à-dire *complètement* exempt de phosphore. Or, comme il faut employer de 3 à 5 grammes de ce réactif pour précipiter le phosphate ferrique, la moindre trace de phosphore devient intolérable, surtout pour les métaux à teneur très faible de phosphore. On peut préparer soi-même, comme suit, le carbonate de chaux précipité :

Dissoudre 10 grammes de spath d'Islande ou de marbre blanc dans une quantité suffisante d'acide chlorhydrique, ajouter 1 centimètre cube de brome, 10 centimètres cubes de liqueur de FeCl^3 et un excès d'ammoniaque. On porte ensuite à l'ébullition pour séparer l'oxyde de fer et l'oxyde de manganèse qui

retiennent la totalité du phosphore et de l'arsenic sous forme de phosphate et d'arséniate ferrique.

La liqueur filtrée est additionnée d'une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque pour précipiter le carbonate de chaux que l'on filtre, lave, sèche et conserve pour l'usage.

1642. — Au cours de la distillation, on régularise l'ébullition en ajoutant dans l'alambic une petite pelote de fil de platine.

Dosage du phosphore et de l'arsenic dans les fontes et les minerais.

1643. — La méthode ci-dessus décrite est applicable, moyennant quelques modifications.

Prendre 3 grammes de fonte ou de minerai que l'on traite par 20 centimètres cubes d'acide nitrique fort¹, on laisse agir quelques minutes à une douce température puis on ajoute 20 centimètres cubes HCl fort et on chauffe doucement. On évapore à sec, on reprend par 10 centimètres cubes HCl fort et on fait tomber le tout dans un ballon de 60 centimètres cubes : on parfait le volume au trait de jauge et on filtre. On prélève 50 centimètres cubes de la liqueur filtrée = 2^{es}, 500 matière et on continue comme il a été dit pour les aciers².

1644. **Remarques.** — I. La filtration partielle a pour objet d'éliminer la silice, le graphite, etc., qui sont gênants dans la suite des opérations. Si le minerai ou la fonte sont très siliceux, on pourra faire 120 centimètres cubes et prélever 100 centimètres cubes par filtration partielle. Par évaporation il faudra réduire le volume du liquide à 50 centimètres cubes avant d'ajouter l'hyposulfite de soude, etc.

1645. — II. Si le minerai n'est pas complètement attaqué par l'eau régale on peut le fondre avec 10 à 12 grammes du mélange de carbonates alcalins (1 p. Na²CO³ + 1 p. K²CO³) reprendre par l'eau et l'acide chlorhydrique, évaporer à sec pour insolubiliser la silice. Reprendre par l'acide chlor-

¹ Il est indispensable d'assurer la peroxydation du fer et la transformation de l'arsenic en acide arsénique sans cela on pourrait avoir des pertes d'arsenic par volatilisation pendant le chauffage et l'évaporation avec l'acide chlorhydrique.

² Dosage de l'arsenic dans deux minerais de la côte Est d'Espagne.

Exemple de concordance :

	As p. 100.	
	I	II
M. Pattinson	0,146	— 0,250
M. L. Campredon	0,144	— 0,252

hydrique, étendre avec de l'eau et filtrer pour séparer SiO_2 . Dans la liqueur claire on ajoute un excès d'ammoniaque et on fait bouillir pendant quelques minutes, puis on filtre pour séparer le précipité d'oxydes contenant l'acide phosphorique et l'acide arsénique. On dissout sur filtre ce précipité par l'acide chlorhydrique et on opère sur la liqueur comme il a déjà été dit.

1646. — III. Par extension, il est avantageux d'appliquer la méthode ci-dessus décrite au dosage de l'arsenic dans toutes les matières qui en renferment moins de 0,500 p. 100¹. Il suffit, en règle générale, d'isoler l'arsenic sous forme d'arséniate, ce qui est facile en ajoutant à la liqueur contenant l'acide arsénique une quantité suffisante de perchlorure de fer et un excès d'ammoniaque. Le précipité formé entraîne l'arséniate de fer que l'on sépare ainsi de la plupart des métaux. L'arséniate de fer, dissous dans quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique est soumis à la distillation, etc.

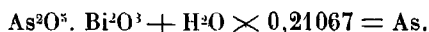
ANNEXES

1647. *Dosage de l'arsenic seul par distillation directe* (d'après M. STEAD). — Le métal est attaqué par HCl fort dans un ballon muni d'une tubulure, l'hydrogène dégagé passe dans l'eau de brome où l'hydrogène arsénié produit est transformé en acide arsénique. Quand la dissolution du métal est achevée, on chauffe la solution bromée pour éliminer le brome et on verse le liquide dans le ballon ou l'alambic : puis on ajoute à plusieurs reprises de l'acide chlorhydrique fort et on distille le chlorure d'arsenic. Dans la liqueur chlorhydrique condensée on dose l'arsenic volumétriquement par l'iode comme on l'a indiqué dans le procédé PATTINSON-CAMPREDON.

1648. *Dosage de l'arsenic seul à l'état d'arséniate de bismuth* (d'après M. CARNOT). — L'arsenic est isolé à l'état de sulfure qui est dissous, sur filtre, par l'ammoniaque étendue ; on ajoute à la solution du nitrate d'argent qui forme du sulfure d'argent et de l'arsénite et de l'arséniate d'argent. On chauffe pour rassembler le précipité et on ajoute 1 ou 2 centimètres cubes d'eau oxygénée qui transforme l'arsénite en arséniate ; on chauffe pour chasser toute l'ammoniaque libre et on acidifie par quelques gouttes d'acide nitrique qui dissout l'arséniate et laisse le sulfure et le chlorure d'argent. On filtre et on ajoute dans la liqueur filtrée une solution azotique de sous-nitrate de bismuth, on ajoute un excès d'ammoniaque et on fait bouillir. Il se forme de l'hydrate et de

¹ Quand la teneur d'arsenic dépasse 0,500 p. 100, on dose aisément cet élément sous forme d'arséniate ammoniac-magnésien qui donne, par calcination, du pyroarséniate de magnésie $\text{Mg}^2 \text{As}^3 \text{O}^7$.

l'arséniate de bismuth. Puis on filtre et on traite sur le filtre par l'acide nitrique au 1/5 qui dissout l'hydrate et laisse l'arséniate de bismuth. Peser sur double filtre taré après dessiccation à 100° C :



Remarques générales.

1649. I. Dosage du phosphore dans les fontes et aciers titanifères (PATTINSON). — Le métal contenant le titane est attaqué par HCl. Une partie du phosphore reste sous forme de phosphotitanate avec la silice ; on chasse la silice avec l'acide fluorhydrique et on conserve le résidu.

Dans la liqueur l'acide titanique présente entrave la précipitation du phosphore par la liqueur molybdique. Il faut donc l'éliminer.

Réduire le fer au minimum, précipiter Ph et TiO² à l'état de sels ferriques par l'ammoniaque et filtrer. Le précipité est réuni au premier résidu, on fond le tout avec Na²CO³ et on reprend par l'eau ; il reste du titanate acide insoluble. Dans la liqueur filtrée on dose le phosphore par les moyens ordinaires, c'est-à-dire acidification, addition de liqueur molybdique, etc.

Nota. — Méthode applicable au dosage du phosphore dans les minerais titanifères.

1650. II. Dosage du phosphore dans les ferrochromes. — On indiquera la méthode à suivre en décrivant l'analyse complète de ces alliages (voir § 1727).

1651. Conclusion. — Dans la plupart des cas, pour les analyses courantes, surtout lorsque la proportion d'arsenic présent ne sera pas trop élevée, on pourra employer les procédés rapides α et β (§ 1604-1606). Cette opinion est confirmée par un travail très précis de M. MIGNOT : *Dosage du phosphore dans les fontes, les fers et les aciers* (*Revue de chimie analytique*, 1896), ainsi que par les résultats présentés au Congrès international de Chimie Appliquée (1896) par M. CHARPY. D'ailleurs le procédé préconisé par la Commission internationale pour l'unification des méthodes d'analyse, décrit ci-dessous, s'éloigne fort peu de ce mode opératoire.

Pour les analyses contradictoires on pourra suivre la méthode de M. CARNOT ou bien la méthode de PATTINSON modifiée par L. CAMPREDON. Cette dernière présente l'avantage de permettre l'élimination et au besoin le dosage de l'arsenic.

ANNEXE

1652. Dosage du phosphore. — Description de la méthode préconisée par le *Comité international pour l'élaboration des méthodes types d'analyses du fer et de l'acier*.

1653 RÉACTIFS NÉCESSAIRES. 1° *Acide nitrique de densité 1.13.* — Un acide de cette force dissout l'acier aussi bien que pourrait le faire un acide plus concentré et il y a moins d'ennuis causés par la silice dans les filtrations subséquentes.

1654. 1° Permanganate de potassium. — Deux solutions sont nécessaires.

A. Une pour oxyder le phosphore ; on la prépare en dissolvant 0^{gr},612 de permanganate cristallisé dans un litre d'eau.

B. Une autre pour le titrage ; on la prépare en dissolvant 0^{gr},130 de permanganate cristallisé dans un litre d'eau.

On prend le titre de cette dernière solution par rapport au fer pur.

1655. 2° Nitromolybdate d'ammoniaque. — Préparée en dissolvant 100 grammes d'acide molybdique dans 400 centimètres cubes d'ammoniaque et versant la solution dans 1 litre d'acide nitrique (D. = 1,20).

1656. 3° Sulfate acide d'ammoniaque. — Dans un demi-litre d'eau verser 27^{cc},5 d'ammoniaque forte (D. = 0,96) et ensuite 24 centimètres cubes d'acide sulfurique pur et fort. Compléter le volume à 1 litre.

1657. 4° Sulfate de fer cristallisé. — Sulfate exempt de phosphore. Solution à 100 grammes par litre avec quelques centimètres cubes de SO⁴H². Ajouter 5 centimètres cubes. Faire un essai à blanc pour phosphore.

1658. Mode opératoire. — Prendre 1 gramme de métal, dans fiole ERLÉNMEYER, ajouter 75 centimètres cubes acide nitrique (D. = 1,13), laisser dissoudre et porter à l'ébullition (une minute). Ajouter 10 centimètres cubes liqueur permanganate A et faire bouillir jusqu'à disparition de la coloration rose, et précipitation d'oxyde manganique. Celui-ci est redissous en ajoutant quelques cristaux de sulfate ferreux jusqu'à ce que la liqueur soit devenue claire.

Porter la solution à 85°C. et ajouter 75 centimètres cubes de liqueur

molybdique préalablement chauffée à 80°C. On ferme le vase avec un bouchon, la fiole est enveloppée d'un chiffon et on agite pendant cinq minutes. Laisser déposer cinq minutes et filtrer sur un filtre simple en lavant parfaitement avec la solution de sulfate d'ammoniaque. Le phosphomolybdate est dissous sur le filtre avec 5 centimètres cubes d'ammoniaque et 25 centimètres cubes d'eau ; on reçoit la liqueur dans la fiole où l'on a fait la précipitation. On lave le précipité, et la liqueur ammoniacale est additionnée de 10 centimètres cubes d'acide sulfurique fort ; puis on réduit par le zinc et on titre avec la solution B de permanganate.

Titre de caméléon pour Fe : 1 centimètre cube = 0,003466 Fe

— MoO³ : 1 centimètre cube = 0,003145 MoO³

soit $\frac{9076}{10000}$ du titre du fer. Mais dans le précipité de phosphomolybdate, le phosphore ne représente que 1,90 p. 100 de l'acide molybdique.

Donc le titre *pour phosphore* sera $\frac{0,003145 \times 1,9}{100} = 0,0000597$.

Si, par conséquent, le phosphomolybdate précipité dans un échantillon exige 8^{cc},6 de permanganate, il contiendra 0,051 p. 100 phosphore.

1659. Remarques. — I. Cette méthode marche bien dans le cas du fer et de l'acier ; *elle n'est pas recommandable pour les fontes.*

1660. — II. Il faut avoir soin d'empêcher le précipité jaune de grimper sur les parois de l'entonnoir où il resterait en pure perte.

1661. — III. Il faut laisser reposer la solution molybdique pendant dix jours au moins ; il est bon de la conserver dans l'obscurité et à une température de 26 à 28°C.

1662. — IV. Par cette méthode, une partie de l'arsenic, qui est parfois présent dans l'acier, est précipité avec le phosphore et compté comme tel.

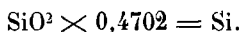
1663. Nota. — Nous avons reproduit, à titre de document, la description de cette méthode qui se rapproche beaucoup de celle du laboratoire de PIRTSBURGH (voir § 1618 et suivants). La différence principale réside dans le titrage du phosphomolybdate.

VII. — Dosage du silicium.

1664. Avant-propos. — Détermination très importante effectuée par des procédés très simples et exclusivement gravimétriques. Le principe du dosage est le même quelle que soit la variante suivie :

Oxyder le silicium de manière à le transformer en silice que l'on inso-

lubilise par chauffage, puis celle-ci est recueillie, débarrassée par lavage des sels fixes qui l'accompagnent, séchée, calcinée et pesée :



Les conditions d'exactitude sont les suivantes :

Oxyder totalement le silicium ;

Insolubiliser parfaitement SiO^2 ;

Débarrasser complètement la silice de tous les sels ou autres composés fixes.

Nous passerons en revue les modes opératoires pour le dosage du silicium dans les principaux produits sidérurgiques.

Les teneurs de silicium varient depuis des traces dans les aciers basiques doux jusqu'à 99 p. 100 dans le silicium métallique.

1° FONTES GRISES

1665. *α. Par l'acide chlorhydrique.* — Opérer sur 2 grammes de métal que l'on introduit dans une capsule de porcelaine de 125 millimètres de diamètre, on ajoute 5 centimètres cubes d'eau chaude et 1 gramme de KClO^3 ; puis on attaque le métal au moyen de 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort. On évapore à sec au bain de sable sans dépasser 120°C. Reprendre avec 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort, 30 à 40 centimètres cubes d'eau chaude, de façon à dissoudre les chlorures de fer, tandis que la silice et le graphite restent insolubles.

Filter sur un filtre sans cendres ; laver avec de l'eau bouillante acidulée (5 p. 100 d'acide chlorhydrique). Sécher, calciner, peser.

1666. *Nota.* — Opération très nette. Éviter de chauffer trop fort lors de l'évaporation à sec. De cette façon le chlorure de fer n'est pas décomposé et on obtient une silice bien blanche.

β. Par les acides azotique et sulfurique. — Préparer un mélange composé comme suit :

Eau	400 c.c.
SO^3H^2 fort	200 —
AzO^3H fort	400 —
	1.000 c.c.

Opérer sur 2 grammes de fonte que l'on attaque par 40 centimètres cubes de ce mélange dans une capsule de porcelaine. Chauffer au

bain de sable ou autrement jusqu'à ce qu'il se forme des fumées blanches d'acide sulfurique et que la matière se prenne en masse. On est alors certain que la silice est complètement insolubilisée. Reprendre par 150 à 200 centimètres cubes d'eau bouillante et 10 centimètres cubes d'HCl ; quand les persels de fer sont dissous on reçoit la silice et le graphite sur un filtre sans cendres, on lave, sèche, calcine et pèse SiO_2 qui est généralement bien blanche.

1667. Nota. — Des essais comparatifs exécutés par les procédés α et β nous ont donné des résultats sensiblement concordants.

2° FONTES BLANCHES ORDINAIRES ET MANGANÉSEES, SPIEGELS, FERROMANGANÉSES

Suivre exactement les indications données pour le procédé β .

3° ACIERS ET FERS

1668. γ . *Par le mélange azoto-sulfurique.* — Prendre 5 ou 10 grammes de métal, suivant la teneur présumée de silicium. Attaquer dans une grande capsule de porcelaine avec 80 ou 150 centimètres cubes de mélange azoto-sulfurique qu'il faut ajouter en plusieurs fois pour éviter une action trop tumultueuse. Evaporer comme il a été dit (voir β) et reprendre avec 300 ou 500 centimètres cubes d'eau bouillante et 20 ou 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. Après dissolution des sels ferriques, filtrer, etc.

1669. Nota. — Si les aciers ainsi traités contiennent des paillettes d'oxydes, celles-ci restent inattaquées. Comme elles sont lourdes, quand on filtre la silice on les sépare par décantation et on les dissout dans l'acide chlorhydrique fort.

1670. δ . *Par l'acide sulfurique étendu.* — Prendre 5 à 10 grammes de fer ou d'acier, suivant la teneur présumée, et les attaquer par 80 ou 150 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué au 1/5. Pour éviter les pertes de liquide que pourrait produire l'hydrogène en se dégageant, on opère dans un vase cylindrique de Bohême de 800 à 1.000 centimètres cubes recouvert d'un grand verre de montre que l'on retire quand l'effervescence est terminée. On chauffe au bain de sable jusqu'à l'apparition de vapeurs d'acide sulfurique et formation d'un dépôt de sulfate de fer anhydre et grenu. A ce moment on peut être assuré de l'insolubilisation complète de SiO_2 . Laisser refroidir, ajouter 100 à 200 centi-

mètres cubes d'eau et filtrer sur filtre sans cendres, laver, sécher, calciner SiO_2 qui est pesée. Elle est ordinairement parfaitement blanche.

4° ALLIAGES DE FER ET DE SILICIUM OU DE FER, MANGANÈSE
ET SILICIUM

1671. — Le dosage du silicium dans le ferrosilicium obtenu au haut-fourneau et le silico-spiegel doit être effectué par une méthode spéciale, car ces alliages sont très difficilement attaquables.

Prendre 1 gramme de l'alliage en poudre très fine, traiter dans une fiole-poire (dans le col de laquelle est posé un entonnoir) par 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique bromé à 20 centimètres cubes de brome par litre d'acide. L'addition du brome a pour objet de retenir en l'oxydant toute trace de Si qui pourrait s'échapper sous forme d'hydrogène silicié. Chauffer doucement au bain de sable, puis lorsque le métal paraît dissous, ce que l'on reconnaît à ce qu'il n'y a plus au fond de la fiole de particules lourdes et noires on fait tomber dans une capsule de porcelaine, on ajoute 10 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, et on évapore doucement presque à sec ou tout au moins jusqu'à formation d'abondantes fumées blanches d'acide sulfurique. Laisser refroidir, reprendre par 50 centimètres cubes d'eau et 10 centimètres cubes HCl, filtrer, laver, sécher, calciner et peser. On obtient de la sorte une silice généralement bien blanche. Dans le cas où elle serait colorée, on la fond au creuset de platine avec 5 fois son poids de carbonates alcalins. Quand la matière est bien fondue, on laisse refroidir; on reprend par l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau; *on évapore à sec pour insolubiliser SiO_2* , on reprend par l'acide chlorhydrique, puis on ajoute de l'eau et on filtre pour recueillir la silice qui est séchée, calcinée et pesée.

Mais, nous le répétons, en faisant l'attaque comme il a été dit par HCl bromé et H_2SO_4 , la silice est suffisamment blanche pour que la purification soit inutile.

5° DOSAGE DU SILICIUM DANS LES FERRO-SILICIUMS RICHES,
LES SILICO-MANGANÈSES, ETC.

1672. — On fabrique actuellement, au four électrique, des alliages à hautes teneurs en silicium. Ces produits étant indécomposables par les acides on est obligé de recourir aux procédés par fusion pour y doser le silicium.

Peser 0^{re}500 d'alliage porphyrisé, mélanger à 3 grammes de peroxyde de sodium et 3 grammes de carbonate de sodium. Verser dans une capsule de nickel et chauffer lentement jusqu'à fusion complète du mélange. Pour les ferro-siliciums à plus de 50 p. 100 on évitera un chauffage trop rapide qui provoquerait une oxydation brusque du silicium qui occasionnerait des pertes par projections.

La masse bien fondue est retirée du brûleur; on place la capsule de nickel dans une capsule de porcelaine de 16 centimètres de diamètre, on reprend par l'eau froide d'abord, ensuite par l'eau bouillante. La capsule de nickel, est retirée après avoir été bien lavée à l'agitateur à bout de caoutchouc.

La liqueur de reprise est acidifiée par l'acide chlorhydrique, en couvrant la capsule avec une plaque de verre ou un entonnoir renversé, afin d'éviter les pertes; on évapore à sec au bain de sable pour insolubiliser la silice.

Prendre par 30 centimètres cubes d'HCl et 100 centimètres cubes d'eau bouillante, filtrer la silice qui est lavée à l'eau bouillante, séchée, calcinée et pesée.

Il est très difficile, pour ne pas dire impossible, d'insolubiliser complètement la silice en présence d'une quantité un peu importante de sels alcalins, aussi passe-t-il toujours une certaine portion de silice dans le filtrat et il est nécessaire de la récupérer. A cet effet, le filtrat est versé dans une capsule de porcelaine de dimension convenable, on ajoute un léger excès d'ammoniaque pour précipiter le fer; porter à l'ébullition jusqu'à disparition d'odeur ammoniacale. Filtrer l'hydrate ferrique qui retient la silice, laver, sécher, calciner. Dissoudre les oxydes dans l'acide chlorhydrique, ajouter 30 centimètres cubes d'acide sulfurique au demi, évaporer à fumées d'acide sulfurique. Laisser refroidir, reprendre par l'eau et 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, filtrer, laver, sécher, calciner et peser. Réunir cette silice à la portion principale; traiter, dans une capsule de platine, par l'acide fluorhydrique et quelques gouttes d'acide sulfurique, évaporer à sec, calciner. Peser le résidu que l'on retranche du poids total trouvé, afin d'avoir la silice pure.

$$\text{SiO}_2 \times 0,4702 = \text{Si.}$$

6° PRODUITS SPÉCIAUX

1673. — a. *Acier au titane.* — Opérer comme pour les aciers ordinaires. La silice obtenue retiendra sous forme de TiO_2 une partie du titane existant dans le métal.

On pèsera $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ que l'on mettra dans un creuset de platine. Ajouter 1 ou 2 centimètres cubes d'acide fluorhydrique pur (ne laissant aucun résidu fixe) et 4 ou 5 gouttes d'acide sulfurique fort. Chauffer sous une hotte à bon tirage jusqu'à volatilisation des acides fluorhydrique et sulfurique. On porte au rouge sombre et on pèse le résidu constitué par l'acide titanique.

L'acide silicique a été volatilisé ; on en obtient le poids par différence.

1674. — b. *Acier au tungstène.* — Lorsque, à l'insu de l'opérateur, un acier contient du tungstène, la silice obtenue en dosant le silicium par les procédés ordinaires est jaune. On met à profit cette indication pour recommencer le dosage en modifiant comme suit le mode opératoire.

Traiter 1 gramme de métal par 50 centimètres cubes d'acide nitrique au demi ; quand l'attaque est terminée, on évapore à sec et on chauffe assez fortement au bain de sable pour insolubiliser la silice et l'acide tungstique. Après refroidissement on reprend par l'acide chlorhydrique fort (20 centimètres cubes) et on évapore de nouveau à sec. On reprend une deuxième fois par l'acide chlorhydrique dont on chasse la majeure partie par évaporation, puis on étend avec de l'eau et on filtre pour recueillir SiO_2 et WO_3 que l'on pèse.

Ces acides sont traités au creuset de platine par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique (il est nécessaire d'ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique, sans cela on perdrait, par volatilisation, une petite partie de l'acide tungstique) de manière à volatiliser SiO_2 que l'on détermine par différence. Il reste, comme résidu, de l'acide tungstique dont on peut prendre le poids pour faire le dosage.

Divers auteurs ont préconisé la séparation de WO_3 en traitant le mélange de $\text{SiO}_2 + \text{WO}_3$ par l'ammoniaque. M. ARNOLD a reconnu qu'en opérant ainsi les résultats obtenus étaient faux. Car, d'un côté on dissout une partie de l'acide silicique par l'ammoniaque et, d'un autre côté, l'acide tungstique surchauffé n'est pas complètement soluble dans l'ammoniaque.

1675. — c. *Dans le ferrochrome.* — Méthode spéciale qui sera décrite à propos de l'analyse complète du ferrochrome.

7° DOSAGE TRÈS RAPIDE DU SILICIUM DANS LES FONTES

Il est souvent très important de pouvoir déterminer très rapidement la teneur de silicium d'une fonte. Il en est ainsi, notamment pour la fonte de première fusion, passée au convertisseur Bessemer.

. Par la méthode suivante due à Form, la teneur de silicium dans une fonte peut être déterminée en quinze minutes après la prise d'échantillon.

Pour obtenir l'échantillon, plonger une petite poche en fer dans le métal fondu quand il coule du fourneau et lorsqu'elle est pleine, la tenir à environ 1 mètre au-dessus d'un baquet plein d'eau et verser le métal dans l'eau en donnant à la poche un mouvement circulaire.

Nous avons essayé de couler ainsi la fonte, mais les résultats n'ont pas été satisfaisants ; on a été amené à verser le métal fondu sur un vieux balai de bouleau mouillé et placé lui-même au-dessus d'un baquet. De cette façon la granulation a été parfaite. On obtient de la sorte des globules métalliques plus ou moins ronds, suivant la teneur du silicium présent (avec l'expérience on peut se faire une idée approchée de la teneur en silicium d'après l'examen des globules). Les globules sont alors desséchés en les plaçant dans une cuillère chaude, pulvérisés au mortier d'acier et passés à travers un tamis fin.

De la poudre obtenue on pèse 0^{gr},500 qui sont placés dans une capsule de platine, on ajoute 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de densité 1,20, la capsule est couverte avec une plaque de verre et le tout est chauffé jusqu'à dissolution complète, ce qui est généralement effectué en une minute. Tout étant en dissolution, retirer la plaque de verre et évaporer le contenu jusqu'à siccité sur une flamme nue et sans laisser refroidir, verser l'acide chlorhydrique sur la masse sèche. Lorsque tout le sesquioxyde de fer est dissous, diluer avec de l'eau, passer la solution à travers un filtre en activant au moyen d'une trompe ; transférer le filtre dans un creuset de platine taré et incinérer au chalumeau.

Lorsque le papier du filtre est brûlé, coucher le creuset sur le côté, enlever le couvercle et faire passer un faible courant d'oxygène.

Aussitôt que le carbone est brûlé, laisser refroidir le creuset et peser la silice.

La méthode peut être modifiée, ce qui l'allonge un peu, en filtrant sans trompe et calcinant dans le moufle à une température élevée, à la manière ordinaire.

Remarques générales.

1676. — I. *Méthodes diverses.* — Il existe encore plusieurs autres méthodes pour doser le silicium. Nous citerons :

1677. — a. *Volatilisation du silicium par un courant de chlore sec,*

en chauffant le métal dans une nacelle contenue elle-même dans un tube de porcelaine porté au rouge. Le silicium est transformé en chlorure qui va se condenser dans des flacons qui contiennent de l'eau et qui sont placés à la suite du tube de porcelaine. On évapore l'eau de ces flacons en y ajoutant de l'acide sulfurique pour insolubiliser la silice qui est recueillie et pesée. Procédé long et désagréable.

1678. — b. *Volatilisation du fer par un courant de gaz chlorhydrique.* — Le métal placé dans une nacelle de platine est oxydé au moufle, puis on place la nacelle dans un tube de porcelaine chauffé au rouge et traversé par un courant d'acide chlorhydrique gazeux et desséché. Le fer est volatilisé sous forme de perchlorure, tandis que la silice reste dans la nacelle, en même temps que l'alumine, les scories, etc.

1679. — II. *Vérification de la pureté de la silice.* — Pour les dosages qui exigent une précision très grande, il est toujours prudent de vérifier la pureté de la silice obtenue.

A cet effet on la traite (dans un creuset de platine) par 1 ou 2 centimètres cubes d'acide fluorhydrique pur et 4 ou 5 gouttes d'acide sulfurique. Le résidu, s'il en reste un, doit être retranché du poids brut de la silice. On obtient de la sorte par différence le poids de silice pure.

1680. *Nota.* — Quand la silice pesée est rougeâtre, ou grisâtre ce qui est l'indice de la présence d'oxydes de fer, de manganèse, de chrome, etc., il est convenable de la fondre préalablement avec le mélange de carbonates alcalins déjà indiqué. On recueille la silice et on peut encore s'assurer de sa pureté par volatilisation avec l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique.

Il importe, également, de s'assurer que l'acide fluorhydrique employé ne laisse pas de résidu fixe.

VIII. — Dosage du cuivre.

1681. *Avant-propos.* — Presque toujours les produits sidérurgiques renferment du cuivre existant comme impureté ou ajouté en vue d'obtenir des produits spéciaux (fontes et aciers). Pour les fontes au cuivre, notamment, la teneur du cuivre peut varier de 5 à 20 p. 100.

1682. *Principe.* — Le cuivre est séparé sous forme de sulfure qui est ensuite dissous dans l'acide nitrique et on titre le cuivre par l'iodure de potassium et l'hyposulfite en liqueur acétique (voir § 1045).

1683. *Mode opératoire.* — Prendre de 1 à 5 grammes de métal que

l'on attaque dans une fiole en forme de poire par 50 à 150 centimètres cubes d'acide sulfurique au 1/5. On chauffe jusqu'à dissolution complète du métal ; on étend avec de l'eau bouillante pour porter le volume de la liqueur à 200 ou 300 centimètres cubes, puis on ajoute peu à peu (dans la liqueur maintenue à l'ébullition) 15 grammes d'hyposulfite de soude en cristaux et on continue à faire bouillir jusqu'à ce que le précipité formé et le soufre provenant de la décomposition de l'hyposulfite soient bien rassemblés au fond de la fiole en laissant une liqueur claire. On filtre à chaud et on lave avec de l'eau bouillante. Le filtre est séché, calciné avec son contenu et on suit exactement pour le reste des opérations la marche qui a été décrite pour le dosage du cuivre dans les minerais (voir § 1045 et suivants).

En vue de vérifier l'action que peuvent exercer les conditions diverses du titrage, on a effectué une série d'essais dont le compte rendu est reproduit ci-dessous.

Influence des conditions dans lesquelles on effectue le titrage.

1684. — En principe, on a opéré sur 5 centimètres cubes de liqueur nitro-acétique de cuivre préparée en dissolvant 1 gramme de cuivre électrolytique dans 10 centimètres cubes $\frac{\text{AzO}^{\text{H}}}{2}$, on a fait bouillir pour chasser les composés nitreux, puis on a neutralisé avec une solution de carbonate de soude à 10 p. 100 et enfin on a rendu acide par addition d'acide acétique.

Le volume de la liqueur a été porté à 1.000 centimètres cubes dont 1 centimètre cube = 0,001 Cu. Les 5 centimètres cubes de liqueur ont été versés dans une capsule de porcelaine de 110 millimètres de diamètre, on a neutralisé exactement avec la solution de carbonate de soude à 10 p. 100 en constatant la réaction au moyen d'un petit morceau de papier de tournesol, puis on a acidifié franchement avec de l'acide acétique au 1/5 et on a ajouté 1 gramme d'iodure de potassium en cristaux. Après agitation, pour favoriser la dissolution de ce réactif, on a étendu à 25 centimètres cubes avec de l'eau distillée et on a commencé le titrage avec l'hyposulfite de soude. Lorsque la teinte brune de la liqueur est passée au jaune pâle, on sensibilise avec quatre gouttes de solution d'amidon produisant une coloration bleue assez intense. On détruit celle-ci en versant la quantité nécessaire d'hyposulfite.

Dans les essais ci-dessous, on a fait varier une à une les diverses conditions du titrage.

1685. — 1° *Volume de la liqueur :*

Volume	10 c.c.	25 c.c.	50 c.c.	100 c.c.
Hyposulfite de soude né- cessaire	9,1	9,00	8,8	6,8

Observation. — Pour les deux premiers essais, la décoloration a persisté pendant plus de trente minutes ; pour les deux derniers la recoloration se produit presque instantanément.

Donc : il ne faut pas opérer en liqueur trop étendue, se tenir entre 10 centimètres et 25 centimètres cubes.

1686. — 2° *Influence de la quantité de cuivre.*

Cuivre pris	0 ^{gr} ,001	0 ^{gr} ,005	0 ^{gr} ,010	0 ^{gr} ,020
Hyposulfite	1 ,8	9 ,0	18 ,0	36 ,0

Observation. — La décoloration persiste pendant trente minutes.

Donc : dans les limites des essais, les résultats obtenus sont proportionnels à la quantité de cuivre présent.

1687. — 3° *Influence des sels ammoniacaux.*

	1°	2°
Sels ajoutés.	10 gr.	10 gr.
	AzH ³ AzO ³	(AzH ⁴) ² SO ³
Hyposulfite	9 ^{c.c.} ,2	8 ^{c.c.} ,7

Observation. — Pour le premier essai, on a dépassé légèrement le point ; après le titrage la liqueur est restée incolore pendant quatre heures. Pour le deuxième essai, la liqueur s'est colorée légèrement en rouge violet après vingt minutes.

Conclusion. — Avec les proportions exagérées de sels ajoutés dans ces expériences les résultats obtenus sont sensiblement satisfaisants ; on peut donc admettre que de faibles quantités de sels ammoniacaux ne nuisent pas à la bonne exécution du titrage.

1688. — 4° *Influence du carbonate de soude.*

	Quantité suffisante pour neutraliser.	Quantité suffisante pour neutraliser. + 5 c.c.	Quantité suffisante pour neutraliser. + 10 c.c.
Hyposulfite	9,0	4,8	2,6

Observations. — Pour le deuxième et le troisième essai, la teinte de la liqueur avant titrage est verdâtre et on ne peut saisir la fin de la réaction.

Donc : Éviter tout excès de carbonate de soude.

1689. — 5° Influence de l'acide acétique.

	Acide acétique au 15 nécessaire pour acidifier	Acide acétique au 15 nécessaire pour acidifier + 5 c.c.	Acide acétique au 15 nécessaire pour acidifier + 10 c.c.
Hyposulfite	9,0	9,0	9,1

Réaction très nette. Pour les essais 2 et 3, la décoloration des liqueurs persiste pendant plusieurs heures.

Conclusion. — Ajouter quelques centimètres cubes d'acide acétique en plus de la quantité nécessaire pour la neutralisation de Na^2CO^3 .

1690. — 6° Influence de l'iodure de potassium.

Iodure	0 ^{gr} ,500	1 gr.	2 gr.	5 gr.
Hyposulfite	9,0	9,0	9,1	9,1

Observation. — Pour les deux premiers essais, la réaction est très franche, l'iodure de cuivre blanc soyeux reste en suspension. Pour les essais 3 et 4 la fin de la réaction est un peu moins nette, il se produit une teinte rougeâtre, l'iodure de cuivre se dissout dans l'excès de réactif.

Conclusion. — Ajouter 1 gramme d'iodure.

1691. — 7° Influence de l'amidon.

Amidon	1 goutte	4 gouttes	12 gouttes
Hyposulfite	9 ^{c.c.} ,1	9 ^{c.c.} ,0	9 ^{c.c.} ,1

Observation. — 1^{er} essai, coloration trop faible.

2° — suffisante

3° — très foncée.

Avec douze gouttes, il se produit vers la fin du titrage une teinte rougeâtre, qui nuit à la netteté de la décoloration.

Conclusion. — Employer quatre gouttes de solution d'amidon.

1692. — 8° Influence du séjour à l'air de la liqueur additionnée d'iodure de potassium.

Durée du séjour . . .	0 minutes	15 minutes	1 heure
Hyposulfite	9 ^{c.c.} ,0	9 ^{c.c.} ,0	8 ^{c.c.} ,7

Observation. — Réactions très nettes.

Donc : il est bon de procéder au titrage, sans laisser plus de quinze minutes la liqueur à l'air, ce qui est d'ailleurs très facile.

1693. — 9° Influence de la rapidité du titrage.

	Ajouté hyposulfite d'un seul coup.	Ajouté hyposulfite goutte à goutte.
Hyposulfite.	9 ^{c.c.} ,0.	9 ^{c.c.} ,0

Observation. — Réactions très nettes.

Donc : on peut titrer rapidement ou lentement.

1694. Conclusion. — Dans des limites très étendues, on obtient pour le titrage des résultats satisfaisants ; il convient toutefois d'éviter l'addition d'un grand excès de carbonate de soude, ce qui est aisé en contrôlant la neutralisation de la liqueur au moyen d'un papier de tournesol.

Vérifications de la méthode.

1695. — Opéré :

1° sur un acier Martin cuivreux (pris 5 grammes) ;

2° sur une fonte fine grise (pris 5 grammes) ;

3° sur un minerai de fer (pris 2 grammes).

Pour chaque échantillon, il a été fait quatre essais, savoir :

Deux essais de dosage sur la matière telle ;

Deux essais de dosage sur la matière à laquelle on a ajouté, sous forme de liqueur titrée, une quantité de cuivre correspondant à 0^{sr},100 p. 100 (soit 0^{sr},005 pour les essais 1 et 2 et 0^{sr},002 pour les essais 3). Le tableau ci-dessous montre les résultats obtenus.

1696.

N° ET DÉSIGNATION	CUIVRE EXISTANT	CUIVRE AJOUTÉ	CUIVRE TOTAL	CUIVRE TROUVÉ
1 Acier Martin.	a. 0,096	»	»	»
	b. 0,096	»	»	»
	a. 0,096	0,100	0,196	0,196
	b. 0,096	0,100	0,196	0,196
2 Fonte grise.	a. 0,030	»	»	»
	b. 0,025	»	»	»
	a. 0,027	0,100	0,127	0,124
	b. 0,027	0,100	0,127	0,123
3 Minerai de fer.	a. 0,066	»	»	»
	b. 0,062	»	»	»
	a. 0,064	0,100	0,164	0,170
	b. 0,064	0,100	0,164	0,174

En résumé les résultats obtenus sont satisfaisants et dans les conditions ordinaires de dosage du cuivre sur l'acier Martin, la fonte grise et le minerai de fer, on retrouve assez exactement la quantité de cuivre ajoutée.

1697. — *Exemple de concordance :*

Fonte grise.	Cu p. 100.
Analyse de M. Pattinson	0,025
— M. Campredon	0,024

1698. Remarques. — I. Dans les produits difficilement ou incomplètement attaquables par l'acide sulfurique on opère sur la dissolution nitrique ou chlorhydrique, décomposée ensuite par l'acide sulfurique et on continue comme pour le dosage du cuivre dans les minerais (voir § 1045 et suivants).

1699. — II. Pour les fontes et aciers au cuivre dont la teneur de Cu est supérieure à 1 p. 100, on pourra séparer le cuivre sous forme de sulfure par précipitation au moyen d'hyposulfite, puis on dosera le Cu volumétriquement, électrolytiquement ou gravimétriquement comme on l'a vu pour l'analyse des laitons ou des bronzes (§ 1170 et suivants).

IX et X. — Antimoine et étain.

1700. — On rencontre rarement ces deux éléments dans les produits sidérurgiques. Eventuellement on pourrait les doser de la façon suivante :

Attaquer 10 grammes de métal par 50 centimètres cubes HCl dilué dans une fiole poire de 500 à 600 centimètres cubes. On fait passer à travers la liqueur, dont la température est voisine de 70°C., un courant de H²S. On laisse déposer le précipité de sulfures métalliques : Cu, As, Sb, Sn, etc., puis on le recueille sur un filtre où il est lavé à l'eau distillée, séché et calciné dans une capsule de porcelaine. Le résidu est humecté avec quelques gouttes d'acide nitrique et évaporé presque à sec. Les sulfures de Sb et de Sn sont transformés en oxydes insolubles de Sb et Sn. On reprend par quelques centimètres cubes d'eau et on filtre. On recueille ainsi les oxydes qui sont lavés, séchés, calcinés et pesés, on obtient de la sorte le poids total des oxydes correspondant à l'étain et à l'antimoine.

Dans le cas tout à fait exceptionnel où le métal contiendrait des traces de Pb celui-ci serait pesé sous forme de sulfate avec les oxydes de Sb et Sn. On éliminerait le sulfate de plomb en traitant le mélange par

une solution concentrée et chaude d'acétate d'ammoniaque dans laquelle il est soluble.

Si le poids d'oxyde est appréciable on peut procéder à la séparation de l'antimoine et de l'étain par un des procédés indiqués II^e partie, chapitre x, notamment par fusion avec les alcalis et élimination de l'antimoniate de soude.

XI. — Dosage de l'aluminium.

1701. Avant-propos. — Quand il s'agit du dosage de l'aluminium, il importe de considérer plusieurs cas.

1702. — 1^o *Produits spéciaux* employés comme réactifs tels que l'aluminium ordinaire et le ferro-aluminium. Ce dernier est une fonte contenant environ 10 p. 100 d'aluminium.

1703. — 2^o *Produits sidérurgiques ordinaires* renfermant de très petites quantités d'aluminium provenant des matières premières traitées ou ajoutées volontairement en vue de faciliter l'affinage ou la coulée des fontes et des aciers fondus.

1^o PRODUITS SPÉCIAUX

A. *Aluminium métallique* (voir II^e partie, ch. 1).

B. *Ferro-aluminium.*

1704. Principe. — Précipiter l'aluminium sous forme de phosphate par addition de phosphate d'ammoniaque à la solution ramenée au minimum d'oxydation.

1705. Mode opératoire (d'après M. ARNOLD). — Prendre 0^{sr}6 de matière très finement divisée; dissoudre au moyen de 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort. On recueille le résidu insoluble par filtration et on reçoit la liqueur filtrée et les eaux de lavage dans une fiole de 800 centimètres cubes. La solution est diluée à 150 centimètres cubes, neutralisée avec de l'ammoniaque, puis on ajoute 25 centimètres cubes de solution saturée d'acide sulfureux et on fait bouillir pour assurer la réduction du sel de fer et chasser l'excès d'acide sulfureux.

Ajouter alors 12 centimètres cubes de solution de phosphate de sodium à 8 grammes pour 100 centimètres cubes (cette quantité est

suffisante pour précipiter 15 p. 100 d'aluminium) dans les conditions du dosage.

Porter la liqueur à l'ébullition, y verser 5 centimètres cubes d'acide acétique et ensuite graduellement 25 centimètres cubes de solution d'acétate d'ammoniaque chaude. Laisser bouillir pendant quelques minutes puis enlever le ballon et laisser déposer le précipité. Ce dernier est recueilli sur un filtre et légèrement lavé, puis, sur le filtre même, il est dissous dans l'acide chlorhydrique fort chauffé dans la fiole où l'on a fait la précipitation. On lave bien le filtre. La liqueur jaune obtenue est concentrée par évaporation jusqu'à un très petit volume (presque à sec), on procède alors à la séparation du fer; à cet effet on verse la liqueur dans une capsule de platine de manière à obtenir 15 à 20 centimètres cubes de liqueur. On ajoute alors 10 centimètres cubes de solution d'hydrate sodique à 100 p. 100; on agite bien avec une petite baguette de verre et on maintient pendant quinze à vingt minutes à l'ébullition; le phosphate d'alumine se dissout et l'oxyde ferrique reste en suspension. Pour séparer ce dernier, on verse le tout dans un ballon jaugé de 60 centimètres cubes et, par filtration partielle, on prélève 50 centimètres cubes de liqueur correspondant à 0^{sr},500 de l'alliage.

La liqueur alcaline est acidifiée par l'acide chlorhydrique et le phosphate d'alumine est précipité par addition d'un faible excès d'ammoniaque; le précipité de phosphate d'alumine est filtré et lavé.

Il est bon de le redissoudre, sur le filtre, dans l'acide chlorhydrique chaud; la dissolution est portée à l'ébullition et on y ajoute environ 1 gramme de phosphate d'ammoniaque et on renouvelle la précipitation par un faible excès d'ammoniaque.

Cette dernière précipitation étant faite en l'absence de sels alcalins fixes le lavage du phosphate d'alumine est plus facile. Ce précipité est séché, calciné et pesé.

$$\text{Al PO}_4 \times 0,2236 = \text{Al}.$$

1706. Remarque. — Le dosage de l'aluminium dans les alliages riches ne présente pas de difficulté spéciale. Outre la méthode ci-dessus décrite (ARNOLD) on pourrait appliquer aussi les méthodes classiques employées pour la séparation du fer et de l'aluminium rappelées par M. CARNOT.

a. Attaque de l'alliage par l'acide azotique, évaporation, calcination, puis volatilisation du fer au rouge sous forme de chlorure par un courant d'acide chlorhydrique gazeux. L'alumine reste fixe dans la nacelle avec la silice que l'on sépare par les procédés connus¹.

¹ On pourrait modifier comme suit le mode opératoire : attaquer 0^{sr},600 d'alliage

b. Attaque de l'alliage par l'acide azotique ou l'eau régale. Insolubilisation de la silice et précipitation du fer par un excès de liqueur de soude dans laquelle l'alumine se dissout et d'où on la précipite ensuite à l'état d'oxyde ou mieux encore de phosphate.

c. Dissolution de l'alliage dans l'eau régale, neutralisation incomplète, réduction du sel de fer par l'hyposulfite de soude et précipitation de l'alumine par l'ébullition.

2° PRODUITS SIDÉRURGIQUES ORDINAIRES RENFERMANT DE TRÈS FAIBLES QUANTITÉS D'ALUMINIUM

1707. — A. On peut appliquer au dosage de l'aluminium le procédé ARNOLD décrit ci-dessus et légèrement modifié, mais il est indispensable de faire plusieurs précipitations du phosphate d'aluminium pour le séparer de la majeure partie du fer entraîné, ce qui allonge beaucoup l'opération.

Aussi il est préférable de recourir à l'un des procédés suivants :

1708. — B. *Procédé Carnot. Précipitation du phosphate d'alumine après réduction du sel de fer.* — Nous transcrivons la description complète de cette méthode donnée avec toute la concision désirable par l'auteur lui-même :

On prend 5 ou 10 grammes de métal qu'on attaque par l'acide chlorhydrique dans une capsule de platine recouverte d'une feuille de platine ; on évite autant que possible l'emploi du verre et de la porcelaine pour ne pas risquer d'introduire dans le liquide de l'alumine provenant des vases.

Lorsque le métal est entièrement dissous, sans laisser la solution se peroxyder à l'air, on y ajoute de l'eau distillée et on fait passer le liquide dans une fiole, en retenant sur un filtre les parties insolubles, graphite, silice (en partie), etc.

On neutralise la plus grande partie de l'acide libre par l'ammoniaque d'abord, puis par le carbonate de soude, mais sans atteindre le point où le liquide se troublerait ; on ajoute un peu d'hyposulfite ; puis lorsque la coloration violette de la liqueur a disparu, ce qui indique la réduction complète du sel ferrique, on y verse 2 ou 3 centimètres cubes d'une solution saturée de phosphate de soude et 20 centimètres cubes d'une

par l'eau régale, évaporer à sec pour insolubiliser la silice, reprendre par HCl, verser dans un ballon de 120. Prendre 100 par filtration partielle. Précipiter par un excès d'ammoniaque et de carbonate. Filtrer, laver, sécher le précipité qui sera ensuite placé dans une nacelle et soumis à l'action d'un courant d'acide chlorhydrique dans un tube de porcelaine chauffé au rouge. On isolera ainsi l'alumine.

solution d'acétate de soude (5 à 6 grammes); on chauffe alors jusqu'à l'ébullition qu'on prolonge pendant trois quarts d'heure environ, aussi longtemps qu'on perçoit l'odeur d'acide sulfureux.

Il se fait un précipité ordinairement peu volumineux de phosphate d'alumine mêlé de soufre, contenant un peu de silice et de phosphate ferrique; ce précipité est reçu sur un filtre et lavé à l'eau bouillante, puis placé au-dessus d'une capsule de platine et traité à chaud par 10 ou 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu.

La solution est évaporée à sec et le résidu maintenu à 100° pendant une heure, afin que la silice devienne complètement insoluble dans les acides. On reprend alors par un peu d'acide chlorhydrique étendu, en chauffant, pour redissoudre les phosphates de fer et d'alumine; on sépare sur un petit filtre les dernières parties de silice et on étend de 100 centimètres cubes d'eau froide.

On renouvelle enfin sur cette solution, qui ne renferme plus que très peu de fer, la précipitation du phosphate d'alumine par la même méthode qu'au début : neutralisation incomplète, addition d'hyposulfite de soude, etc., ébullition d'une demi-heure et filtration sur un petit filtre sans cendres. Le peu de fer qui était resté dans le premier précipité a été complètement éliminé, ainsi que la silice; le nouveau précipité, séché, calciné et pesé, est du phosphate neutre d'aluminium $Al_2O_3Ph_2O_5$ ou $AlPhO_3$ contenant 22,36 p. 100 d'aluminium.

1709. — C. *Dosage de l'aluminium après séparation du fer par l'électrolyse.* — D'après TH. DROWN Mc KENNA. On élimine le fer en électrolysant une solution légèrement acide de sulfate de fer. Le fer se dépose sur le mercure servant de cathode. L'aluminium reste en dissolution. Dans la liqueur claire décantée on précipite l'aluminium sous forme de phosphate.

1710. — D. *Dosage de l'aluminium après séparation de la majeure partie du fer par l'éther.* — Ce mode de séparation a été découvert par J. ROTHE; il repose sur ce fait que l'éther, ajouté à une solution chlorhydrique et concentrée de perchlorure de fer et de chlorures d'autres métaux, dissout le perchlorure de fer et laisse les autres chlorures dans la dissolution chlorhydrique, de telle sorte qu'il suffit de recueillir cette liqueur et d'y doser les divers éléments que l'on recherche, notamment l'aluminium, le manganèse, le nickel, le cobalt, le chrome, le titane, etc.

1711. *Nota.* — La séparation s'effectue le plus nettement avec une liqueur chlorhydrique de densité = 1,10 à 1,105.

D'une façon générale, la mise en œuvre du procédé est facile, nous la résumerons d'après les travaux de M. CARNOT qui a simplifié l'appareil d'épuisement proposé par M. ROTHE.

1712. Description de l'appareil. — L'appareil employé par M. CARNOT consiste en un tube de verre épais rétréci à chacune de ses deux extrémités qui portent chacune un robinet de verre. L'extrémité supérieure (fig. 152) porte un réservoir à boule avec deux traits de jauge, l'un à 60 centimètres cubes et l'autre à 100 centimètres cubes. Capacité de la partie cylindrique du tube : 200 centimètres cubes.

1713. Mode opératoire. — Le métal (5 grammes par exemple) est dissous dans une capsule de porcelaine au moyen de 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort ; on évapore à sec au bain de sable pour insolubiliser la silice, puis on reprend par 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort et 50 centimètres cubes environ d'eau bouillante, on filtre pour séparer la silice¹, le graphite, etc. La solution chlorhydrique est peroxydée à l'ébullition par la quantité strictement nécessaire d'acide azotique, puis on évapore doucement jusqu'à consistance sirupeuse (10 à 15 centimètres cubes de liqueur environ). Le robinet C étant fermé, on verse le liquide dans la boule B et on lave la capsule avec de l'acide chlorhydrique à 1,125 de densité². On remplit jusqu'au trait de jauge *m* (60 centimètres cubes).

Pour faire passer la liqueur dans le tube A (dans lequel on a introduit au préalable quelques gouttes d'éther en ouvrant et fermant rapidement le robinet D), on ouvre C, la liqueur s'écoule ; on ferme C et on remplit la boule jusqu'au trait de jauge 100 centimètres cubes avec de l'éther que l'on fait couler tout doucement dans A, de façon à obtenir un courant d'éther dans la liqueur ferrique. On refroidit le tube en le plongeant dans l'eau et on fait le mélange tout doucement.

On laisse déposer et on voit se former deux couches liquides très

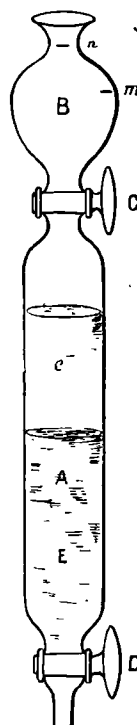


Fig. 152. — Appareil pour l'épuisement des liqueurs ferriques par l'éther.

Environ 1/6 grandeur.

¹ WEDDING assure que l'on peut éliminer la silice en ajoutant quatre ou cinq gouttes d'acide fluorhydrique à la liqueur avant de l'évaporer.

² 1 partie d'eau et 2 parties d'HCl pur du commerce.

distinctes ; la couche supérieure est une solution éthérée de chlorure ferrique, la couche inférieure est la solution aqueuse chlorhydrique des autres métaux. Il suffit de faire écouler la solution la plus lourde.

Des essais de contrôle effectués par M. CARNOT ont prouvé que la séparation des métaux est très nette.

La liqueur aqueuse retient environ un demi à un centième de fer que l'on pourrait éliminer par un deuxième traitement à l'éther.

1714. Application de la méthode de Rothe au dosage de petites quantités d'aluminium (d'après LEDEBUR).

Traiter 6 grammes de métal par 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique $D = 1,12$, chauffer à l'ébullition, évaporer à sec pour insolubiliser la silice. Reprendre par l'acide chlorhydrique et filtrer la silice, graphite, etc. On concentre la liqueur à laquelle on ajoute 25 centimètres cubes acide chlorhydrique fort et quelques centimètres cubes d'acide nitrique pour peroxyder le fer. La dissolution concentrée à 12 centimètres cubes est passée à l'appareil d'épuisement par l'éther.

La dissolution aqueuse ainsi séparée est évaporée à sec, on humecte avec l'acide chlorhydrique et on ajoute 3 ou 6 grammes d'acétate de soude, du phosphate de soude et on fait bouillir pour précipiter le phosphate d'alumine.

Celui-ci peut retenir un peu de fer, de manganèse, etc. On le dissout dans l'acide chlorhydrique, on évapore à sec et on ajoute 2 ou 3 centimètres cubes de solution très forte de soude caustique ; on chauffe et on verse dans un ballon de 60 centimètres cubes. Par filtration partielle on prélève 50 centimètres cubes correspondant à 5 grammes de métal dans lequel on précipite l'alumine à l'état de phosphate, etc. (Voir *Procédé Arnold*, § 1705).

XII. — Dosage du chrome.

1715. Avant-propos. — Le chrome existe dans les produits sidérurgiques.

A. Comme traces accidentellement introduites dans le métal par la réduction du chrome que peuvent contenir les minerais traités ou les revêtements des fours métallurgiques (sole neutre ou sole chromée du four Martin-Siemens).

Dans ces conditions, le dosage du chrome ne présente pas d'intérêt,

car le chrome à l'état de traces ne paraît pas exercer une action sensible sur les propriétés du métal.

B. Ajouté intentionnellement pour produire du ferrochrome (véritable fonte de chrome), que l'on ajoute ensuite aux aciers afin d'obtenir des aciers chromés doués de propriétés spéciales très recherchées.

4716. Recherche qualitative. — Il est souvent intéressant de s'assurer qualitativement qu'un acier contient une proportion utile de chrome, c'est-à-dire quelques millièmes. A cet effet on dissout l'acier dans l'acide sulfurique dilué, puis on ajoute un excès de permanganate en dissolution jusqu'à coloration rose de la liqueur. On fait bouillir, on ajoute un excès de solution d'hydrate de potasse et on filtre. Si la liqueur est incolore, on peut conclure que le chrome est absent. Si elle est colorée en jaune on en acidifie une portion par l'acide acétique et on y ajoute quelques gouttes d'acétate de plomb qui produisent un précipité jaune de chromate, en présence du chrome.

On peut également caractériser le chrome dans la liqueur jaune par plusieurs autres réactions. Eau oxygénée et éther, réduction par l'acide chlorhydrique et l'alcool, etc.

4717. Nota. — Le dosage du chrome peut être effectué gravimétriquement ou volumétriquement.

Les procédés gravimétriques sont longs et fastidieux, d'autant mieux qu'il faut tout d'abord amener le chrome à l'état de chromate pour effectuer la séparation des autres métaux ; dans cet état le dosage volumétrique peut être effectué en quelques minutes.

Aussi donnerons-nous seulement une simple indication du procédé que l'on pourrait suivre.

PROCÉDÉ GRAVIMÉTRIQUE

4718. Dissoudre le métal dans l'acide sulfurique étendu, évaporer à sec pour insolubiliser SiO_2 , reprendre par HCl , précipiter par AzH_4O , filtrer, sécher, calciner et fondre le mélange d'oxydes avec le peroxyde de sodium. La liqueur de reprise de la masse fondue contiendra le chromate de potasse. Acidifier avec HCl , réduire le chrome par addition d'alcool et porter à l'ébullition, puis précipiter le chrome par l'ammoniaque, filtrer et peser le sesquioxyde de chrome.

PROCÉDÉS VOLUMÉTRIQUES

Dosage du chrome dans les aciers chromés (Méthode de STEAD).

4719. Principe. — Dissoudre l'acier dans l'acide sulfurique (pratique-

ment tout le chrome passe en dissolution); oxyder le chrome au moyen du permanganate de potasse. Décomposer l'oxyde de manganèse en excès par l'acide chlorhydrique, chasser le chlore et titrer l'acide chromique avec le sulfate ferreux et le caméléon.

1720. Mode opératoire. — Traiter 2 grammes de perçures d'acier par 30 centimètres cubes d'acide sulfurique au 1/3, évaporer jusqu'à formation de cristaux de sulfate de fer anhydre. Reprendre avec de l'eau; s'il y a un résidu noir et lourd on le sépare par filtration. Le résidu séché et calciné est fondu avec 0^{gr},500 de peroxyde de sodium; on reprend avec de l'eau, puis on fait bouillir, on acidifie avec HCl et on joint le chromate ainsi obtenu à la liqueur principale, mais le plus souvent cela est inutile, on dilue à 300 centimètres cubes.

Porter à l'ébullition, peroxyder le fer par l'acide azotique ajouté goutte à goutte jusqu'à ce qu'un changement brusque de coloration indique que la peroxydation est terminée.

Afin d'oxyder le chrome on ajoute dans la liqueur bouillante, 0^{gr},500 de permanganate en cristaux dissous dans l'eau chaude. Le liquide doit rester coloré en rose, sinon il faudrait faire une nouvelle addition de permanganate, il se forme un précipité d'oxyde manganique; on continue l'ébullition jusqu'à décoloration de la liqueur. Filtrer le précipité. On ajoute au filtrat la liqueur provenant de la désagrégation du résidu par le peroxyde de sodium. L'acide chromique peut alors être titré. A cet effet on fait refroidir la liqueur, on l'étend à 600 centimètres cubes avec de l'eau et on y verse une quantité connue et plus que suffisante de liqueur de Mohr, pour réduire l'acide chromique.

Au moyen du permanganate de potasse on détermine la proportion de fer non peroxydé par l'acide chromique. On obtient par différence le fer peroxydé

$$\text{Fe} \times 0,3119 = \text{Cr.}$$

On peut également calculer comme nous l'avons déjà dit pour le dosage du Cr dans les minerais de chrome (Voir § 637).

1721. Remarque. — L'acide vanadique fausse le dosage du chrome.

Dosage du chrome dans les ferrochromes et analyse complète du ferrochrome.

1722. On dosera dans le ferrochrome :

1723. 1° Le carbone par le procédé déjà indiqué (§ 1477) ¹.

¹ *Méthode du Creusot.* — Combustion du carbone au moyen de l'oxyde de cuivre

1724. 2° Le *soufre* par le procédé ROLLET-CAMPREDON en faisant l'attaque par l'acide sulfurique au 1/5 et prolongeant le chauffage jusqu'à dissolution complète du métal.

1725. 3° *Chrome*. — Attaque spéciale sur 0^{gr},500 de métal, en suivant exactement la méthode indiquée pour le dosage du Cr dans le minerai de chrome.

1726. 4° *Fer, manganèse, silicium*. — Mode opératoire analogue à celui qui a déjà été décrit (§ 993 et suivants) pour l'analyse du minerai de chrome.

Désagréger 1 gramme de ferrochrome par 6 grammes de peroxyde de sodium, reprendre par l'eau, faire bouillir pour s'assurer que tout le métal est bien dissous. On acidifie légèrement par l'acide sulfurique et on fait chauffer; on doit obtenir une liqueur orangée parfaitement claire sans la moindre parcelle de matière inattaquée, puis on ajoute peu à peu de la potasse caustique en solution jusqu'à formation du précipité primitif. Recueillir le précipité d'oxyde de fer et d'oxyde de manganèse, lequel est lavé parfaitement à l'eau bouillante, en ayant soin de conserver la liqueur filtrée (L) qui contient le chrome, la silice, etc. Le précipité (P) est dissous sur filtre au moyen de l'acide chlorhydrique étendu de moitié et bouillant et reçoit la dissolution jaune dans un ballon jaugé de 100 centimètres cubes. On parfait le volume et prélève :

1° 50 centimètres cubes correspondant à 0^{gr},500 sur lesquels on peut doser le manganèse par le procédé volumétrique dit par l'oxyde de zinc et le caméléon;

2° 40 centimètres cubes correspondant à 0^{gr},400 pour doser le fer par le chlorure stanneux.

La liqueur L est additionnée de 5 grammes d'azotate d'ammoniaque et on évapore presque à sec. On sépare ainsi la silice qui est filtrée lavée, séchée, calcinée, pesée.

$$\text{SiO}_2 \times 0,4702 = \text{Si}.$$

Si le métal examiné contenait de l'aluminium, on le trouverait sous forme d'alumine ou de phosphate d'alumine avec la silice.

1727. 5° *Phosphore*. — On fait une attaque spéciale, sur 0^{gr},500 de ferrochrome, au moyen du peroxyde de sodium, exactement comme

dans un tube à analyses organiques, opération longue; elle est considérée comme achevée lorsque deux pesées consécutives du tube absorbeur à acide carbonique donnent le même poids.

pour le dosage du chrome : la masse fondue et refroidie est reprise avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique; on ajoute un excès d'acide (environ 20 centimètres cubes HCl fort) et on évapore à sec pour insolubiliser la silice. On reprend par l'acide chlorhydrique; on étend avec de l'eau et on sépare la silice par filtration.

La liqueur filtrée contient le phosphore; on pourrait le précipiter directement par la liqueur molybdique; mais il est plus prudent d'éliminer les chlorures alcalins en faisant une précipitation préalable par l'ammoniaque. Le précipité d'oxydes de fer, de chrome, de manganèse et de phosphate de ces métaux est dissous sur filtre dans une petite quantité d'acide nitrique dilué et bouillant. Dans la solution neutralisée et acidifiée légèrement ensuite, on précipite le phosphore sous forme de phosphomolybdate d'ammoniaque qui est pesé.

1728. Remarque. — Méthode expéditive. En quelques heures on peut avoir la teneur des principaux éléments.

Vérifier la pureté du peroxyde de sodium en ce qui concerne surtout le fer et le phosphore.

XIII et XIV. — Dosage du nickel et du cobalt.

1729. Avant-propos. — Ces métaux peuvent exister dans les produits sidérurgiques : (a) comme traces accidentelles (apportées par les matières premières) dont le dosage ne présente pas grand intérêt au point de vue métallurgique; (b), comme élément additionnel en vue de modifier les propriétés du métal. Il en est ainsi tout au moins pour le nickel, car le cobalt existant provient généralement de l'impureté du nickel ajouté.

Dans les méthodes de dosages que nous décrivons ci-dessous, le cobalt coexistant sera compté comme nickel. Si, cependant, on avait intérêt à faire la séparation du nickel et du cobalt on y procéderait en suivant les méthodes indiquées (voir § 1013 et suivants).

Nota. — La proportion de nickel dans les aciers peut varier de 0,5 à 30 p. 100. On fabrique aussi des aciers qui contiennent à la fois du nickel et du chrome.

1° PROCÉDÉS GRAVIMÉTRIQUES.

Méthode indiquée par M. ARNOLD.

1730. Principe. — Séparation de tous les autres métaux par précipitations successives au moyen de l'hydrogène sulfuré et des acétates, puis

oxydation du nickel par le brome en liqueur sodique et séparation de l'oxyde nickélique qui est calciné et pesé.

RÉACTIFS SPÉCIAUX :

Solution d'hydrate de soude à 50 p. 100.

1731 *Solution d'acétate de soude*. — Eau froide saturée d'acétate recristallisé.

Eau de brome : Eau distillée saturée de brome, à froid.

1732. *Mode opératoire*. — Prendre 2^{sr},4, — 1^{sr},20 — ou 0^{sr},600 d'alliage ; attaquer par 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort et évaporer jusqu'à consistance pâteuse. Reprendre par l'eau. On neutralise avec de l'hydrate de soude, on verse alors 25 centimètres cubes de solution saturée d'acide sulfureux pour réduire le sel ferrique et on chasse par l'ébullition l'excès de SO² ; ajouter 15 centimètres cubes d'acide acétique et faire passer un fort courant d'H²S. Verser dans le vase 25 centimètres cubes de solution saturée d'acétate de soude bouillant ; continuer le passage de H²S pendant cinq minutes dans la liqueur bouillante : filtrer et laver.

1733. *Redissolution du précipité*. — Le filtre et son contenu sont traités par AzO³H fort (35 centimètres cubes) à chaud ; ensuite on ajoute KClO³ pour détruire les fibres du papier.

1734. *Évaporation à un faible volume*. — Puis, reprise par 50 centimètres cubes d'eau bouillante. — 2^e neutralisation. — Précipitation du fer par addition de 150 centimètres cubes d'eau froide et 25 centimètres cubes d'acétate de soude froid. On fait bouillir pendant deux ou trois minutes, on verse dans un ballon de 300 centimètres cubes, on filtre et on prélève 250 centimètres cubes.

1735. *Nota*. — Au lieu d'opérer ainsi, on peut filtrer et laver le précipité ferrique ; le redissoudre et renouveler le traitement par les acétates, dans les liqueurs filtrées réunies précipiter le nickel.

1736. *Précipitation finale*. — A la liqueur, ajouter 25 centimètres cubes d'eau de brome et ensuite peu à peu de la soude caustique jusqu'à réaction distinctement alcaline. Laisser rassembler à douce température, filtrer, calciner, ajouter 2 centimètres cubes AzO³H et calciner de nouveau. Le résidu est NiO qui contient 78,5 p. 100 Ni.

1737. *Remarque*. — *En présence de Cu*. Le résidu final avant dessiccation

est dissous sur le filtre dans HCl étendu et chaud. On lave et on fait passer H²S qui précipite le cuivre seul.

Dans la liqueur contenant Ni, on ajoute de la soude, etc. (ARNOLD, p. 164-165).

Méthode indiquée par M. CARNOT.

1738. Élimination préalable de la presque totalité du fer par le procédé ROTHE.

On opère sur 1 à 5 grammes de métal, suivant la teneur présumée; on dissout dans l'acide chlorhydrique, on épuise avec de l'éther (voir § 1710) et on recueille la liqueur aqueuse qui contient tout le nickel.

Cette solution est évaporée jusqu'à siccité, puis on ajoute 2 ou 3 centimètres cubes d'eau oxygénée et un assez grand excès d'ammoniaque. On fait bouillir pendant dix minutes pour précipiter les oxydes de fer et de manganèse. Il est convenable de redissoudre ce précipité et de joindre la seconde liqueur ammoniacale à la première, on obtient ainsi un précipité P et une liqueur L.

Le précipité P contient tout le Mn sous forme de Mn⁶O¹¹, il peut donc servir au dosage volumétrique de ce métal (voir § 1555).

La solution ammoniacale L contient le nickel et le cuivre; si ce dernier élément existe en proportion sensible, on l'élimine en acidifiant faiblement la liqueur avec HCl et y faisant passer un courant de H²S; on sépare le sulfure de cuivre par filtration et dans la liqueur rendue ammoniacale on continue le dosage du nickel.

A cet effet on y ajoute de l'acétate et du sulfhydrate d'ammoniaque, puis un excès notable d'acide acétique et on fait bouillir; le sulfure de nickel est filtré, lavé, séché et grillé, on traite les cendres par l'acide nitrique et on chauffe de nouveau afin de ne pas laisser de sulfure. $Ni\ O \times 0,785 = Ni$.

2° PROCÉDÉ VOLUMÉTRIQUE

Méthode de MOORE décrite par GOUTAL au Congrès International de chimie appliquée tenu à Paris en 1896.

1739. Principe de la méthode. — Le nickel en solution ammoniacale bleue est transformé en cyanure double de nickel et de potassium, incolore, par addition progressive d'une solution titrée de cyanure de potassium.

Plusieurs indicateurs peuvent être employés pour marquer nettement le terme de la réaction.

1740. Mode opératoire. — 2^{gr},500 d'acier sont dissous dans une eau

régale formée de 20 centimètres cubes d'acide azotique ($D = 1,20$) et de 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique ($D = 1,21$); on ajoute 175 centimètres cubes d'une solution à 10 p. 100 de phosphate de sodium cristallisé. Dans le cas de formation d'un léger précipité ne se dissolvant pas par agitation on éclaircit à l'aide de l'acide chlorhydrique et l'on ajoute 30 centimètres cubes d'acide acétique concentré ($D = 1,04$) et 100 centimètres cubes d'une solution d'acétate de sodium à 25 p. 100. Le fer se dépose à l'état de phosphate ferrique; on étend à 500 centimètres cubes, on agite et on abandonne au repos un quart d'heure environ.

250 centimètres cubes de la liqueur sont additionnés de 20 grammes de potasse caustique dissous dans 40 centimètres cubes d'eau; on porte à l'ébullition cinq minutes et maintient à une température voisine de 100 degrés jusqu'à dépôt complet des oxydes de cuivre, de manganèse et de nickel, que l'on recueille et lave sur un filtre d'amiante.

Ces oxydes sont dissous par l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau chaude (il suffit d'une dizaine de centimètres cubes). Au *filtratum* dont le volume avec les eaux de lavages ne dépassera pas 50 centimètres cubes on ajoutera 15 grammes de plomb granulé préalablement lavé à l'acide chlorhydrique étendu et on agitera à intervalles rapprochés : cinq à dix minutes. Une filtration sur coton de verre débarrassera de l'excès de plomb et du cuivre ainsi précipité.

La liqueur, réduite à 60 centimètres cubes environ, reçoit 10 centimètres cubes de phosphate de sodium, puis de l'ammoniaque jusqu'à formation d'un précipité que l'on redissout par l'acide chlorhydrique.

Après complet refroidissement, introduire dans une fiole jaugée de 125 centimètres cubes, ajouter 5 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée ($D = 0,90$), étendre d'eau jusqu'au trait marqué, éliminer par filtration les phosphates de manganèse et de plomb et prélever 100 centimètres cubes du liquide pour le dosage volumétrique.

La solution ammoniacale colorée en bleu par le métal est décolorée par l'acide chlorhydrique ajouté goutte à goutte, puis rendue alcaline par addition de 1 centimètre cube d'ammoniaque; on introduit finalement 5 centimètres cubes de ferro-cyanure de cuivre et l'on titre au cyanure jusqu'à ce que la liqueur passe du pourpre au jaune paille. Comme indicateur on peut également employer le nitrate d'argent. Pour cela on introduit dans la solution ammoniacale de nickel un peu d'iodure de potassium, tandis que la solution de cyanure contient elle-même du nitrate d'argent. On verse peu à peu le cyanure qui pro-

duit un précipité d'iodure d'argent, lequel se dissout instantanément dès que le cyanure de potassium prédomine.

1741. Titrage de la solution de cyanure. — Les résultats ne sont satisfaisants que si l'on effectue journellement le contrôle de la solution de cyanure en se plaçant dans les conditions identiques à celles des essais.

La liqueur servant à établir le titre sera obtenue en dissolvant dans l'acide azotique 2^{sr},5 de nickel pur, ajoutant un excès d'acide chlorhydrique, évaporant presque à sec et étendant à 1 litre.

20 centimètres cubes de la solution de nickel reçoivent successivement 6 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, 10 centimètres cubes de phosphate de sodium, de l'ammoniaque jusqu'à la coloration bleue et un excès de 5 centimètres cubes d'alcali, de l'acide chlorhydrique jusqu'à décoloration, puis encore 1 centimètre cube d'ammoniaque; on étend à 200 centimètres cubes et ajoute 5 centimètres cubes de ferrocyanure et l'on titre finalement. Du nombre de centimètres cubes employés on devra soustraire le volume nécessaire pour décomposer les 5 centimètres cubes de ferrocyanure; ce volume sera déterminé par une opération spéciale.

1742. Préparation du ferrocyanure et fixation de la correction. — 2^{sr},500 de sulfate de cuivre cristallisé sont dissous dans 25 centimètres cubes d'eau auxquels on ajoute une solution d'oxalate d'ammoniaque jusqu'à disparition du précipité d'abord formé, puis on étend à 500 centimètres cubes.

2^{sr},500 de ferrocyanure de potassium sont dissous, d'autre part, dans 500 centimètres cubes d'eau que l'on verse lentement dans la liqueur cuivrique maintenue en agitation.

On obtient ainsi une liqueur brun pourpre de ferrocyanure de cuivre; elle peut précipiter partiellement à la longue, mais en fournissant un dépôt d'une très grande finesse restant longtemps en suspension après agitation. Cette circonstance est très favorable au prélèvement d'une quantité constante de ferrocyanure. Pour faire la correction correspondant à l'introduction de 5 centimètres cubes de la liqueur indicatrice dans la solution de nickel, on verse 15 centimètres cubes de ferrocyanure dans 200 centimètres cubes d'eau rendue légèrement ammoniacale et l'on titre jusqu'à changement de couleur; 5 centimètres cubes du ferrocyanure préparé comme il est indiqué ci-dessus exigent de 0^{cc},15 à 0^{cc},20 d'une solution cyanurée à 12 grammes par litre.

1743. Remarque. — Lorsque l'alliage essayé ne contient pas de cuivre ni

de manganèse, ou que tout au moins la teneur de ces éléments est négligeable par rapport à celle du nickel, on peut simplifier considérablement la méthode de MOORE.

Il suffit alors de dissoudre le métal dans l'eau régale ; on ajoute un excès de chlorure d'ammonium et on précipite le fer par un excès d'ammoniaque.

On filtre, on redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique et on renouvelle la précipitation.

Dans les liqueurs ammoniacales réunies on titre le nickel comme on l'a vu ci-dessus.

3° PROCÉDÉ ÉLECTROLYTIQUE

1744. La solution de nickel est préparée comme s'il s'agissait du dosage volumétrique ; rendre fortement ammoniacal pour électrolyser comme on le verra pour le dosage de Ni (§ 1967). Il ne doit y avoir que des sulfates en solution.

1745. Remarque. — On fabrique maintenant des aciers mixtes au nickel et au chrome contenant de 25 à 30 p. 100 de Ni avec 3 à 4 p. 100 de Cr.

On y dosera le nickel et le chrome par les méthodes déjà décrites sur une prise séparée pour chaque élément.

ANNEXE

Dosage du nickel dans les fontes, les aciers et les fers,

Par M. PÉRILLON¹.

1746. Prendre de 0^{sr},250 à 4 grammes de métal, suivant sa teneur présumée de nickel. Dissoudre dans l'acide nitrique au demi ; évaporer la majeure partie de l'acide sans qu'il se forme de dépôt d'oxydes ; retirer du feu. Ajouter une solution de potasse en quantité suffisante pour neutraliser l'excès d'acide et précipiter tous les oxydes. Chauffer un moment en agitant le ballon dans lequel on fait l'attaque jusqu'à disparition complète de l'odeur ammoniacale. Puis, dans le même ballon, ajouter 25 grammes d'acide oxalique pur ; faire bouillir ; tout se dissout. On évapore assez vite d'abord au bain de sable, puis on achève la dessiccation à 80°C. Là est le tour de main principal. Si on chauffe trop, il reste beaucoup de fer dans l'oxalate de nickel. On peut reconnaître déjà que l'on a trop chauffé lorsque la matière sèche présente une coloration jaune de rouille. Lorsque la dessiccation est bien réussie, la masse présente une coloration verte.

¹ *Revue de chimie analytique*, 21 janvier 1897.

Ajouter alors dans le ballon 100 centimètres cubes d'un mélange formé de :

- 1/3 Eau ;
- 1/3 Acide acétique cristallisable ;
- 1/3 Alcool à 90°.

On fait bouillir un peu jusqu'à redissolution des sels. On peut déjà apercevoir un commencement de formation d'oxalate de nickel en suspension. On laisse sur l'étuve à 80° jusqu'à clarification complète de la liqueur, ce qui exige environ quatre heures. Tout le nickel (et le cobalt) est séparé en un beau précipité vert.

On filtre, par décantation, sur un petit filtre. On y fait tomber le précipité et on le lave avec une dissolution aqueuse bouillante d'acide oxalique à 10 p. 100. Il faut laver méthodiquement afin d'enlever tout le sel potassique; 100 centimètres cubes d'eau de lavage suffisent généralement.

On dessèche le précipité, on brûle le filtre à part, puis on calcine et on pèse. On obtient ainsi :

Tout le nickel à l'état de NiO, des traces de fer et un peu de manganèse.

Le précipité est repris par l'acide chlorhydrique. S'il se produisait une effervescence, cela indiquerait qu'on a mal lavé et qu'il reste du carbonate de potasse.

On ajoute un peu d'eau, de l'eau bromée et enfin on précipite par l'ammoniaque; on filtre pour séparer les oxydes de fer et de manganèse qui sont redissous sur le filtre et reprécipités de nouveau, car le premier précipité retient un peu de nickel. Finalement, on calcine et pèse les oxydes dont on retranche le poids de celui des oxydes totaux. La différence fournit NiO pur.

Nota. — En suivant scrupuleusement les indications données par M. PÉRILLON, l'analyse marche très bien, ainsi que nous avons pu nous en convaincre en opérant sur un acier au nickel.

XV. — Dosage du tungstène.

1747. Avant-propos. — Les principaux produits sidérurgiques qui contiennent du tungstène sont :

- a. Le ferrotungstène contenant jusqu'à 80 p. 100 de tungstène.
- b. Les aciers au tungstène parmi lesquels on peut distinguer :
 - α. Les aciers que l'on durcit par la trempe à l'eau (W = 2, 5 p. 100 environ).

β. Les aciers durs par eux-mêmes ($W = 10$ p. 100 environ).

Nous examinerons le dosage du tungstène dans ces divers produits.

A. Analyse du ferrotungstène.

1748. Phosphore, soufre, silicium. — Peser 1 gramme de métal, dans une capsule de platine, chauffer au moufle afin d'oxyder le tungstène. Mélanger la matière oxydée à 4 fois son poids de carbonates alcalins et 1 gramme d'azotate de potassium pur. Fondre dans un creuset de platine, en se servant d'une lampe à alcool à double courant; éviter le gaz d'éclairage.

Reprendre par l'eau chaude, ajouter un excès d'acide chlorhydrique, évaporer à sec, faire une nouvelle addition d'acide chlorhydrique, et évaporer de nouveau à sec afin d'insolubiliser, aussi complètement que possible, la silice et l'acide tungstique. Verser dans la capsule 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu (1 : 5), chauffer pour dissoudre le fer et les sels solubles. Filtrer la silice et l'acide tungstique, laver à l'eau chaude chlorhydrique, sécher, calciner et peser.

Le filtrat est additionné d'un léger excès d'ammoniaque et l'on dose le phosphore dans le précipité, et, le soufre dans la liqueur après avoir acidifié par l'acide chlorhydrique.

Le précipité de $WO_3 + SiO_2$ est fondu au creuset de platine avec 4 à 5 grammes de bisulfate acide de potassium préalablement déshydraté. Laisser refroidir, reprendre par l'eau chaude et le carbonate d'ammoniaque pour dissoudre le tungstate alcalin et laisser la silice que l'on recueille sur filtre sans cendres. Laver à l'eau chargé de carbonate d'ammoniaque, ensuite à l'eau chlorhydrique pour dissoudre le peu de fer ou d'alumine qui auraient pu rester avec le précipité, et finalement à l'eau bouillante. Sécher, calciner et peser SiO_2 , dont on vérifie la pureté par volatilisation avec HCl et quelques gouttes d'acide sulfurique.

1749. Tungstène. — Oxyder 0^{gr},500 de métal par chauffage au moufle, opérer dans le creuset de platine qui servira à la fusion. Mélanger à 5 grammes de carbonates alcalins et 0^{gr},500 de nitrate de potassium. Fondre sur un brûleur Bunsen, maintenir la masse fondue pendant une demi-heure. Laisser refroidir, reprendre par l'eau bouillante, ajouter quelques décigrammes de peroxyde de sodium pour précipiter tout le manganèse avec le fer.

Filtrer les oxydes de fer et de manganèse qui serviront au dosage de ces deux métaux.

Le filtrat renferme tout le tungstène à l'état de tungstate alcalin. Neutraliser par l'acide azotique, en présence d'orangé Poirier, ajouter une à deux gouttes de solution de potasse afin d'être très légèrement alcalin.

Porter à l'ébullition, ajouter 1 gramme d'oxyde jaune de mercure et 5 grammes de nitrate mercurieux; laisser le liquide à l'ébullition pendant quelques minutes afin d'agglomérer le précipité d'abord floconneux. Laisser déposer vingt-quatre heures le tungstate mercurieux, filtrer sur filtre sans cendres, laver à l'eau bouillante additionnée de nitrate mercurieux, sécher, calciner et peser WO^3 avec un peu de silice que l'on séparera par volatilisation avec HFl et une à deux gouttes d'acide sulfurique.

$$WO^3 \times 0,7935 = W$$

1750. — *Dosage rapide du tungstène dans le ferrotungstène.* — Prendre 1 gramme de ferrotungstène en poudre très fine et le calciner lentement au contact de l'air dans une capsule de platine de façon à oxyder complètement le tungstène; ajouter ensuite environ 3 grammes de carbonates alcalins et fondre. Maintenir la fusion pendant dix à quinze minutes. Reprendre par l'eau et filtrer. La liqueur filtrée est portée à l'ébullition, et on y verse peu à peu un excès d'acide chlorhydrique bouillant. La précipitation de l'acide tungstique est instantanée; on évapore à sec au bain-marie et on reprend par l'acide chlorhydrique et l'eau. On obtient ainsi de l'acide tungstique jaune qui est séché, lavé, calciné et pesé. On s'assure qu'il ne reste plus de tungstate dans la liqueur séparée par filtration de l'acide tungstique en ajoutant quelques grenailles de zinc qui produisent une coloration bleue en présence des tungstates alcalins.

B. — Dosage du tungstène dans les aciers au tungstène.

1751. — LEDEBUR recommande la méthode suivante :

Traiter 1 à 2 grammes d'acier par l'acide nitrique de densité 1,18 (15 centimètres cubes d'acide par gramme de métal). Quand l'attaque est terminée, on ajoute 30 centimètres cubes d'acide sulfurique à 1/5 par gramme de métal.

Chauffer pour éliminer AzO^3H , reprendre, filtrer, laver avec de l'eau chlorhydrique, sécher, calciner et peser.

Le résidu est constitué par de l'acide tungstique anhydre plus ou moins mélangé de silice. Pour éliminer cette dernière on humecte avec quelques gouttes d'acide fluorhydrique et quelques gouttes d'acide sulfurique (ce dernier a pour objet d'empêcher la volatilisation partielle de WO^3). Le résidu est de l'acide tungstique.

1752. *Nota.* — Si le métal paraît être incomplètement attaqué, le résidu

est fondu avec du carbonate de soude et traité comme s'il s'agissait de doser de la silice, avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. On évapore à sec, on reprend et on sépare $\text{SiO}_2 + \text{WO}_3$ qui sont traités comme il vient d'être dit.

En présence de sels alcalins il est très difficile d'insolubiliser tout l'acide tungstique.

ANNEXE

Séparation du tungstène et du titane (ED. DEFACQZ).

(Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 16 novembre 1896.)

1753. — La méthode est basée sur les réactions suivantes :

1° Lorsque dans un mélange formé de huit parties d'azotate de potassium et deux parties de carbonate de potassium et maintenu à sa température de fusion, on ajoute de l'acide tungstique, calciné ou non, il s'y dissout entièrement au bout de huit à dix minutes; la masse refroidie reprise par l'eau donne une solution claire dans laquelle l'acide tungstique est sous forme de tungstate de potasse.

2° Si dans un mélange identique, chauffé à la même température, on ajoute de l'acide titanique et que l'on maintienne au rouge sombre pendant vingt à trente minutes, si l'on reprend la masse par l'eau, on ne trouve pas traces d'acide titanique dans la solution :

3° Lorsque dans un même mélange et dans les mêmes conditions de température (huit à dix minutes), on ajoute du tungstène métallique, il ne tarde pas à disparaître entièrement et la masse reprise par l'eau donne une solution parfaitement limpide :

Lorsqu'on ajoute dans le mélange en fusion du titane métallique, il s'oxyde et la masse blanche reprise par l'eau ne décèle aucune trace de titane dans la solution.

1754. Manière d'opérer. — La prise d'essai, soit mélange des deux acides calcinés ou non, soit alliage, est traitée au creuset de platine par 7 ou 8 fois son poids d'un mélange formé de :

Azotate de potassium	8 parties.
Carbonate de potassium	2 —

On chauffe au rouge sombre de vingt à trente minutes, on obtient une masse blanche qu'on reprend par l'eau après refroidissement, le produit est évaporé à sec au bain-marie afin d'avoir une liqueur filtrée parfaitement claire; on lave d'abord par décantation, on continue les

lavages de la partie insoluble sur le filtre avec de l'eau chargée d'azotate d'ammoniaque : sans cette précaution de petites quantités de la partie insoluble passeraient au travers du filtre et troubleraient le liquide filtré.

Dans la liqueur, à laquelle on a réuni ses eaux de lavage on dose le tungstène en le précipitant sous forme de tungstate mercurieux, en employant les précautions indiquées en pareil cas. Le résidu qui se trouve sur le filtre est séché, calciné ; on le traite ensuite par le bisulfate de potassium, afin d'y doser le titane suivant le procédé le plus généralement employé.

Il est important de ne pas trop élever la température, c'est-à-dire de ne pas atteindre le rouge, et de ne pas le maintenir un temps exagéré.

Dans les conditions indiquées, la séparation est rapide et complète.

XVI. — Dosage du molybdène.

1755. Avant-propos. — Récemment on a introduit le molybdène dans les aciers au carbone et même dans les aciers chromés, auxquels il communique une dureté précieuse.

1756. Dosage du molybdène dans les aciers. — Nous résumons la méthode indiquée par M. CARNOT.

Attaquer 5 ou 10 grammes de métal par l'acide chlorhydrique ; si ce réactif laisse un résidu insoluble on le sépare par décantation, puis on le dissout dans quelques gouttes d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique et on évapore à siccité pour insolubiliser la silice qui est recueillie sur un filtre.

La liqueur ferreuse légèrement peroxydée est réduite par addition d'acide sulfureux dont on chasse l'excès par ébullition.

Puis on fait passer un courant de H^2S , on laisse déposer, puis on essaye sur une partie de la liqueur si la durée du passage du courant a été suffisante. Dans la négative on continue à faire passer H^2S qui précipite alors la totalité du molybdène, en même temps que de petites quantités de cuivre et d'arsenic.

Le précipité desséché est mélangé d'un peu de soufre et chauffé dans un creuset de Rosæ avec un courant d'hydrogène.

Le sulfure d'arsenic est volatilisé et il reste du sulfure de molybdène que l'on pèse. $MoS^2 \times 0,60 = Mo$.

1757. Nota. — Le cas échéant on pourra déterminer approximativement la

proportion de cuivre en dissolvant les sulfures dans l'acide nitrique, puis on ajoute un excès d'ammoniaque et on observe l'intensité de la teinte bleue ainsi produite.

S'il y a lieu, on procède au dosage du cuivre en précipitant de nouveau le molybdène et le cuivre par l'hydrogène sulfuré. Puis on traite ce mélange de sulfures, sur le filtre par le sulfure de sodium qui dissout le sulfure de molybdène et laisse le sulfure de cuivre dans lequel on dose le cuivre par les procédés connus.

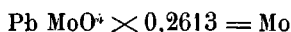
Dosage du molybdène dans le ferro-molybdène.

1758. Principe. — La matière à analyser est fondue avec du peroxyde de sodium et le molybdène est précipité par l'acétate de plomb en liqueur acétique.

1759. Mode opératoire. — Prendre 0^{gr},500 de matière porphyrisée, fondre, avec 4 grammes de peroxyde de sodium, dans un creuset de nickel. Après fusion on continue le chauffage pendant trois à cinq minute. de plus en étendant la matière fondue sur les parois internes du creuset. La température ne doit pas excéder le rouge sombre.

Par fusion on transforme le fer en oxyde ferrique, le silicium en silicate de sodium, le soufre en sulfate de sodium et le molybdène en molybdate de sodium soluble dans l'eau. Après refroidissement, on reprend par l'eau chaude, on lave bien le creuset. On filtre pour séparer les oxydes de fer, de manganèse, de nickel (provenant du creuset) etc. On lave le précipité qui pourra servir au dosage du fer et du manganèse.

La solution, dont le volume doit être d'environ 150 centimètres cubes est acidifiée par l'acide acétique (33 p. 100) dont on ajoute un excès de 5 centimètres cubes, portée à l'ébullition et additionnée de 5 grammes de chlorure d'ammonium et de 50 centimètres cubes de solution d'acétate de plomb à 50 grammes par litre. Laisser déposer le précipité de molybdate de plomb, que l'on recueille sur filtre, lave à l'eau bouillante contenant 5 grammes de chlorure d'ammonium et quelques gouttes d'acide acétique, jusqu'à ce qu'il ne reste plus de plomb, l'eau de lavage étant essayée par l'hydrogène sulfuré ou par le bichromate de potasse. Le précipité est séché, calciné et pesé



Dosage du titane.

Très souvent on retrouve le titane en proportion plus ou moins forte dans les produits sidérurgiques, soit qu'il provienne des matières premières mises en œuvre, soit qu'on l'ait ajouté volontairement pour obtenir des aciers spéciaux.

1760. *Dosage du titane dans les aciers.* — On opérera comme il a été dit pour le dosage du titane dans les minerais de fer.

1761. *Dosage du titane dans le ferro-titane.* — Attaquer 0^{sr},500 de matière pulvérisée, par 20 centimètres cubes d'eau régale et 30 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu (1 : 1). Evaporer à fumées d'acide sulfurique; laisser refroidir, reprendre par l'eau et l'acide sulfurique; filtrer la silice, que l'on sèche, calcine et pèse. On volatilise la silice par l'acide fluorhydrique et quelques gouttes d'acide sulfurique, s'il reste un résidu on le fondra avec 1 gramme de bisulfate de potasse et réunira la liqueur de reprise à la portion principale.

Neutraliser par l'ammoniaque, rendre acide par 4 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, ajouter 15 centimètres cubes de solution d'hyposulfite à 50 p. 100 et 10 centimètres cubes d'acide acétique. Porter à l'ébullition que l'on maintient pendant dix minutes, filtrer sur filtre sans cendres, sécher, calciner et peser TiO².

$$\text{TiO}^2 \times 0,60 = \text{Ti}$$

La liqueur de filtration de l'acide titanique peut servir au dosage du fer. A cet effet, rendre alcalin par l'ammoniaque, porter à 80°C, ajouter un excès de sulfure d'ammonium pour précipiter le fer. Recueillir le sulfure de fer sur filtre, calciner. Mettre à dissoudre l'oxyde de fer et doser le fer par le permanganate de potasse ou le chlorure stanneux.

Dosage du phosphore dans le ferro-titane.

1762. La présence du titane gêne beaucoup le dosage du phosphore dans les produits sidérurgiques, et l'on est obligé de prendre des précautions toutes spéciales si l'on veut obtenir un résultat assez précis.

Pour le ferro-titane, fondre 1 gramme de matière, pulvérisée aussi finement que possible, avec 4 grammes de carbonates alcalins et 2 grammes d'azotate de potassium. Maintenir en fusion pendant une heure. Reprendre par l'eau bouillante, filtrer l'hydrate ferrique ainsi que le

titanate alcalin ; le phosphore est passé dans la liqueur à l'état de phosphate alcalin.

Acidifier le filtrat par l'acide chlorhydrique, ajouter 0^{gr},050 de fer à l'état de perchlorure, précipiter par l'ammoniaque l'hydrate ferrique qui entraînera tout le phosphore.

Dissoudre le précipité dans l'acide azotique et doser le phosphore par la liqueur molybdique dans les conditions habituelles.

Dosage du Vanadium.

par, M. EM. CAMPAGNE.

Moniteur scientifique du Dr Quesneville — Mai 1905

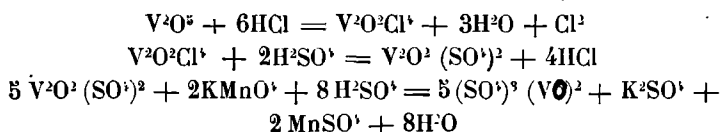
1763. Nous avons obtenu d'excellents résultats en opérant comme suit : le vanadate à réduire est évaporé au bain-marie bouillant ou même au bain de sable en présence d'un très grand excès d'acide chlorhydrique pur et concentré ($d = 1,17$) on amène à très faible volume, puis on ajoute une nouvelle quantité du même acide. Au bout de trois évaporations successives avec 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré on peut être assuré de la réduction totale du vanadate ; il est à recommander de n'opérer que sur une petite quantité de substance de façon à avoir au maximum 0^{gr}1 de vanadium métallique. Après la troisième évaporation le résidu est additionné de 5 centimètres cubes environ d'acide sulfurique concentré ; on chauffe au bain de sable jusqu'à apparition de fumées blanches de façon à éliminer totalement l'acide chlorhydrique. On laisse refroidir, reprend par l'eau pour amener à 300 centimètres cubes environ, chauffe vers 60° et titre par le permanganate à cette température. La comparaison des résultats obtenus par ce mode de réduction et au moyen de l'acide sulfureux montre que dans ces conditions la réduction est complète et les résultats obtenus très exacts.

Nous avons opéré avec une liqueur de vanadate de soude préparée en partant d'un poids connu d'anhydride vanadique. Celui-ci était obtenu en calcinant avec précaution du métavanadate d'ammonium pur précipité par l'alcool. On opère de façon à avoir environ 2 grammes de l'acide Va^2O^5 par litre de liqueur : l'anhydride vanadique est repris dans le creuset de platine lui-même par du carbonate de soude additionné d'un peu d'azotate ou mieux encore par le bisulfate de potasse. Connaissant le titre de la liqueur en Va^2O^5 il est facile de calculer le titre en vanadium.

La liqueur de permanganate doit renfermer environ 1 gramme de permanganate de potassium cristallisé pur par litre.

On la prépare avec les précautions d'usage ; pour établir son titre, on prélève 25 centimètres cubes de la solution précédente de vanadium, ajouter 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur et évaporer à très faible volume. Le résidu est repris par 50 centimètres cubes d'acide et évaporé à nouveau. Après trois évaporations semblables, on peut être assuré de la réduction totale du vanadate. Finalement on reprend par quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique, ajoute 5 centimètres cubes d'acide sulfurique pur et chauffe jusqu'à apparition de fumées blanches. On laisse refroidir, reprend par 300 centimètres cubes environ d'eau distillée, chauffe jusqu'à 60°, puis titre à cette température par le permanganate ; en opérant ainsi, le permanganate est très rapidement absorbé et la réaction finale excessivement nette.

Les réactions sont les suivantes.



1 centimètre cube de KMnO^4 N/50 correspond à 0,00512 de V.

On peut calculer le titre pour vanadium d'une liqueur de KMnO^4 connaissant son titre pour fer ; il suffit de multiplier ce dernier par 0,9143. (Inversement : Titre Va \times 1,0937 = Titre Fe)

La méthode de réduction par HCl présente l'avantage de permettre le dosage du vanadium en présence du fer et même, dans certaines conditions, du chrome. Cet avantage est particulièrement sensible dans le cas de l'analyse des produits métallurgiques.

Dosage du vanadium dans les aciers.

1764. Principe de la méthode. — Attaquer le métal par l'acide azotique transformer les azotates obtenus en oxydes $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{V}^2\text{O}^5$ par calcination à température modérée. Le mélange d'oxydes est redissous par l'acide chlorhydrique concentré ; on obtient des chlorures FeCl^3 et VOCl^3 , ce dernier se décompose par ébullition de la liqueur avec dégagement de chlore en laissant un oxychlorure VOCl^3 . La liqueur obtenue est extraite par l'éther suivant la méthode de Rothe : on élimine ainsi la majeure partie du fer. La liqueur aqueuse renferme tout le vanadium, on la sou-

met à une ébullition prolongée en présence d'acide chlorhydrique concentré, puis transforme en sulfates les chlorures qu'elle renferme; le fer passe à l'état de sulfate ferrique, le vanadium à l'état de sulfate de divanadyle bleu. On titre ce dernier par le permanganate.

1765. Pratique du dosage. — Dans un ballon à fond plat et à bec, on attaque 5 grammes d'acier en tournures par 60 centimètres cubes d'acide azotique de densité 1,20. Pour éviter une attaque trop vive, il est bon de recouvrir le métal de quelques centimètres cubes d'eau, de n'ajouter l'acide que par petites portions et même de refroidir le fond du ballon en le plaçant dans un vase plein d'eau. On complète l'attaque en abandonnant le ballon à douce température quelque temps; finalement on amène à sec au bain de sable, en continuant à chauffer jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de vapeurs rutilantes. Cette décomposition se fait plus rapidement encore sur la plaque de tôle. Les oxydes obtenus, une fois refroidis, sont dissous par 50 à 60 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur, en chauffant à douce température et agitant pour activer la dissolution. Pendant cette dissolution, l'odeur du chlore mis en liberté apparaît très nettement. On concentre la liqueur de façon à n'avoir plus que 40 centimètres cubes environ.

La liqueur refroidie est versée dans l'entonnoir d'un appareil de Carnot pour application de la méthode de Rothe. On amène son volume à 60 centimètres cubes, en ajoutant de l'acide chlorhydrique de densité 1,12 que l'on utilise pour laver le ballon. En ouvrant le robinet supérieur on fait passer cette liqueur dans la partie inférieure de l'appareil; cette opération peut être singulièrement facilitée si l'on a eu soin d'introduire quelques gouttes d'éther dans cette partie de l'appareil; les vapeurs d'éther sont absorbées par les premières gouttes de la solution de perchlorure de fer, il se produit par suite un vide partiel qui facilite beaucoup l'introduction de la liqueur. Le ballon est lavé avec de l'éther si cela paraît nécessaire, puis ce liquide versé dans l'entonnoir on complète son volume à 100 centimètres cubes (trait de jauge supérieur) et fait passer celui-ci dans l'appareil. Ce résultat obtenu, on ferme le robinet supérieur et agite fortement à plusieurs reprises; la liqueur s'échauffe assez fortement, aussi est-il prudent de la refroidir de temps à autre en plongeant l'appareil dans une grande éprouvette à pied pleine d'eau; cette précaution permet, en outre, une séparation plus nette des deux liqueurs aqueuse et éthérée. La solution éthérée renferme la majeure partie du fer et seulement des traces de vanadium; il est facile de s'assurer de ce point capital pour le succès du dosage en

répétant un nouveau traitement à l'éther de la couche aqueuse ; ce nouveau traitement n'enlève que très peu de fer. La solution étherée évaporée à sec et le résidu repris par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique ne renferment pas trace de vanadium décelable par l'eau oxygénée.

La solution aqueuse possède généralement une belle couleur verte ; dans certains cas elle présente une coloration brune disparaissant peu à peu et très vraisemblablement due à la présence de composés peroxygénés dans l'éther ; on sait que l'éther ozonisé peut être substitué à l'eau oxygénée pour déceler les sels de vanadium. On laisse d'abord écouler la majeure partie de la solution aqueuse que l'on reçoit dans le ballon ayant servi à l'attaque ; au bout de plusieurs minutes de repos on laisse écouler les dernières gouttes. Cette façon de procéder est nécessaire pour éviter les pertes de liqueur adhérant aux parois de l'appareil et se rassemblant lentement à la partie inférieure. On peut également laver l'éther et l'appareil au moyen de quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique ($d = 1,12$) mais cet acide entraîne généralement un peu de fer.

Dans le cas d'acier renfermant une proportion un peu importante de silicium, il peut arriver que la silice formée obstrue le robinet inférieur et empêche l'écoulement de la liqueur aqueuse. Dans ce cas on agit à nouveau l'appareil et ouvre le robinet inférieur avant que la silice n'ait eu le temps de se rassembler ; on parvient ainsi à faire écouler la liqueur qui entraîne les flocons de silice.

La liqueur aqueuse obtenue est amenée à faible volume de façon à chasser l'éther (si l'on craignait une réduction partielle du chlorure ferrique par l'éther, on ajouterait un peu de chlorate de potassium après que celui-ci a été chassé ; nous n'avons jamais observé pareille réduction et avons abandonné cette mesure de précaution) ; le résidu est repris par 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur et concentré et évaporé à nouveau jusqu'à faible volume. On reprend par l'acide chlorhydrique et concentre une troisième fois. On est alors certain d'avoir tout le vanadium à l'état de sel hypovanadique bleu VOCl^2 ; le résidu est additionné de 5 centimètres cubes d'acide sulfurique pur concentré et chauffé au bain de sable, jusqu'à apparition de fumées blanches. On laisse refroidir lentement, puis reprend par 250 ou 300 centimètres cubes d'eau chaude de façon à redissoudre les sulfates de fer et de divanadyle ; on chauffe pour hâter cette dissolution si cela est nécessaire.

La liqueur obtenue est plus ou moins fortement colorée en bleu sui-

vant la quantité de vanadium présente; si la silice est en proportion gênante, on la sépare par filtration.

Titration. — Il est très avantageux de titrer la liqueur à 60° environ; à cette température le point final est très net et la coloration rose due à 3 ou 4 gouttes de permanganate subsiste au moins une demi-heure; on est placé dans des conditions très favorables puisque l'acide chlorhydrique a été complètement éliminé. Les faibles quantités de fer que renferme la liqueur (environ 0,50 gramme sur les 5 grammes primitifs) à l'état de sulfate ferrique n'influent aucunement sur la sensibilité du point final.

Si l'on se trouve en présence d'aciers au vanadium, renfermant 2 p. 100 et plus de métal rare, on attaquera sur 2^{er},500 au lieu de 5 grammes, car en présence de quantités trop fortes de vanadium, la liqueur à titrer est colorée en jaune vers la fin du titrage et cette coloration diminue un peu la sensibilité du point final.

FERROVANADIUM

1766. L'attaque et la séparation du fer se conduisent comme dans le cas des aciers. Etant donnée la proportion de vanadium, il convient d'attaquer 1 gramme de métal et après application du procédé Rothe de partager en quatre parties égales la liqueur aqueuse amenée à volume connu. On titre deux de ces portions de liqueur correspondant à 0^{er},250.

Dans le cas de ferrovandium très riche (25 p. 100 et au-dessus) on peut se dispenser d'éliminer le fer.

On peut se proposer, à titre de contrôle des résultats obtenus, de doser le fer. Dans ce cas la liqueur ayant servi au dosage du vanadium (sans séparation préalable du fer) est réduite par un courant d'hydrogène sulfuré. On laisse reposer quelques heures dans un ballon bouché, ce qui permet au soufre précipité de se rassembler, chasse l'hydrogène sulfuré par ébullition prolongée, puis titre à nouveau par le permanganate. On obtient un chiffre correspondant à Fer + Vanadium d'où l'on déduit le nombre de centimètres cubes correspondant au fer seul et par un calcul facile le pour cent de fer contenu dans l'alliage (Titre pour Vanadium $\times 1,0937 =$ Titre pour fer).

CUPROVANADIUM

1767. Cet alliage est facilement attaqué par l'acide azotique. On sépare et dose le cuivre par électrolyse. Dans la liqueur évaporée avec HCl et SO^2H^2 le vanadium est titré par le permanganate.

ALUMINOVANADIUM

1768. Le métal est mis en dissolution et amené à l'état de chlorure ou de sulfate. On oxyde par l'eau oxygénée et ajoute du carbonate d'ammoniaque en léger excès. L'alumine est précipitée entraînant un peu de vanadium, on décante, redissout dans HCl, et fait une deuxième précipitation pour obtenir Al^2O^3 parfaitement blanche.

MINÉRAI DE FER VANADIFÈRE

1769. Attaquer 10 grammes, séparer le fer par l'éther et continuer comme pour les aciers.

DONNÉES EXPÉRIMENTALES

V. milligrammes.	SO^2 c.c. de KMnO^4 nécessaire.	HCl c.c. de KMnO^4 nécessaire.	V. milligrammes.	SO^2 c.c. de KMnO^4 nécessaire.	HCl c.c. de KMnO^4 nécessaire.
1,8	1,3	1,3	36,0	21,8	21,7
3,6	2,4	2,4	72,0	11,9 ¹	11,8 ¹
7,2	4,6	4,55	108,0	17,9 ¹	18,0 ¹
18,0	11,2	11,16			

INFLUENCE DU SULFATE FERRIQUE SUR LA SENSIBILITÉ
DU POINT FINAL

1770. 5 grammes de fil de clavecin ont été transformés en chlorure, puis en sulfate ferrique et la solution amenée à un volume connu. On a pris des fractions de ce volume, de façon à avoir des quantités connues de fer que l'on a amenées à 300 centimètres cubes au moyen d'eau distillée et additionnées de permanganate (solution à 1 gramme par litre).

Fe	Volume de KMnO^4	Fe	Volume de KMnO^4
0,100	0,4 cent. cubes	0,300	0,5 cent. cubes
0,200	0,0 —	0,500	0,6 —
		—	à chaud 0,7 —

¹ Les titrages ont été effectués avec une solution plus concentrée de KMnO^4 .

SÉPARATION DU FER PAR L'ÉTHER

1771. On a transformé des essais de 5 grammes de fil de clavecin en chlorure ferrique et les a additionnés de quantités connues de vanadium sous forme d'une dissolution chlorhydrique de ferovanadium de richesse connue. La solution a été amenée à faible volume 40 centimètres cubes environ et traitée par la méthode de Rothe, dans la liqueur on a titré le vanadium. Etant donnée l'importance de cette vérification, ce contrôle a été fait à plusieurs reprises et avec différentes proportions de vanadium. Dans tous les cas on a retrouvé la totalité du vanadium introduit.

Exemple : Ajouté 25 centimètres cubes de solution de ferovanadium exigeant 52,5 centimètres cubes de permanganate, la solution aqueuse exige 52,5 centimètres cubes.

Pour donner une idée de l'exactitude des résultats obtenus, voici trois résultats obtenus pour un même acier avec trois liqueurs différentes de permanganate.

	Vanadium p. 100
1	1,022
2	1,016
3	1,035

XIX. — Dosage des oxydes de fer combinés, — des oxydes de fer interposés, — des scories et laitiers interposés.

1772. A. *Oxydes de fer combinés.* — Nous désignerons sous le nom d'*oxydes de fer combinés*, les oxydes formés au sein du métal fondu, par suite d'une action oxydante générale de telle sorte que l'oxyde de fer ainsi produit est diffusé pour ainsi dire dans toute la masse. La présence de ces oxydes donne à l'acier l'aspect et les propriétés d'un métal dit *brûlé*. D'après M. WERTH, c'est l'oxyde magnétique qui prend naissance dans ces conditions et il suffit de 0,23 p. 100 de cet oxyde pour rendre insoudable un acier doux, de pureté convenable par ailleurs.

1773. B. *Oxydes de fer, scories et laitiers interposés.* — Les fers puddlés insuffisamment corroyés, ainsi que les fontes et les aciers contiennent souvent des oxydes, des scories ou des laitiers interposés parmi les mollécules métalliques.

Le dosage des oxydes, scories, laitiers est long et délicat. Nous signalerons brièvement le principe et les données principales des méthodes que l'on peut employer pour ces déterminations.

1774. Dosage des oxydes de fer combinés. — Ceux-ci étant réductibles à chaud, l'oxygène existant sous forme d'oxyde de fer peut être dosé en chauffant au rouge des copeaux métalliques dans un courant d'hydrogène pur et sec et en recueillant l'eau formée.

Suivant LEDEBUR on opère sur 15 grammes de copeaux que l'on dispose dans une nacelle de porcelaine placée elle-même dans un tube de verre vert chauffé au rouge. On reçoit la vapeur d'eau formée dans un tube absorbant à ponce sulfurique. Au bout de trente à quarante minutes l'opération est terminée et on peut calculer la proportion d'oxygène, et par suite celle d'oxyde, d'après le poids d'eau recueillie.

A titre de vérification il sera bon de peser la nacelle et son contenu. On devra constater une perte de poids un peu plus forte que celle qui correspond à l'oxygène enlevé par suite de l'élimination d'une partie du soufre. Si la perte de poids constatée est moins forte, cela peut provenir de ce qu'il s'est produit une oxydation anormale du métal chauffé et l'essai peut être considéré comme manqué.

L'oxygène ainsi déterminé représente bien l'oxygène des oxydes de fer libres et décomposables par l'hydrogène à l'exclusion de l'oxygène des oxydes de Cr, Mn, des oxydes de fer combinés à la silice ou à d'autres acides.

1775. Remarque. — La méthode préconisée par MM. PARRY et MORGAN est basée sur ce que les oxydes de fer sont insolubles dans une solution de bichromate potassique et d'acide sulfurique, tandis que le fer s'y dissout.

Traiter 10 grammes de métal par 500 centimètres cubes d'une liqueur composée de 1 partie d'acide sulfurique et 6 parties de solution aqueuse saturée de bichromate.

On chauffe à 90-100° C. en agitant constamment. Décanter, laver, ajouter de la potasse pour dissoudre la silice, filtrer, calciner et peser les oxydes.

1776. Dosage des oxydes totaux combinés et interposés et des laitiers et scories interposés. — a. *Par voie sèche.* — Soumettre le métal chauffé au rouge à l'action d'un courant de chlore qui volatilise tous les métaux libres. Restent dans la nacelle comme résidu les oxydes de fer libres ou combinés, les silicates de fer, d'alumine, de chaux, de manganèse, etc., formant la charpente de la scorie ainsi que le carbone. On pèse cette nacelle qui est ensuite chauffée au rouge faible pour brûler le carbone. Le résidu peut être considéré comme représentant la teneur totale des oxydes, scories et laitiers interposés. A vrai dire ceci n'est pas tout à fait exact, car la chaux et la magnésie ont été partiellement transformées en chlorures.

Si ce résidu est assez important, on peut en faire l'analyse par les méthodes ordinaires indiquées plus loin pour l'examen des laitiers.

1777. b. *Par la voie humide (Procédé Eggertz à peu près exact suivant LEDEBUR).* — On traite 5 à 6 grammes de métal finement divisé par cinq fois son poids d'iode¹ et autant d'eau dans des ballons refroidis énergiquement. On agite, on étend et on filtre; laver le résidu avec HCl très étendu et de l'eau.

On traite ensuite le résidu par une solution concentrée de carbonate de soude et on chauffe pendant une heure à l'ébullition afin de dissoudre la silice provenant de l'oxydation du silicium. On obtient comme résidu la scorie et le carbone. On détruit ce dernier par le chauffage et il reste finalement les oxydes totaux, la scorie et le laitier interposés.

Si la teneur du métal en silicium est très faible, on peut éviter le traitement par le carbonate de soude.

XX et XXI. — Dosage du calcium et du magnésium.

1778. Le calcium et le magnésium trouvés généralement en très petites quantités dans les produits sidérurgiques peuvent provenir :

- a. Des métaux alcalino-terreux alliés au fer;
- b. De la chaux et de la magnésie existant dans les laitiers interposés.

Le dosage distinct du calcium et du magnésium de différentes origines est difficile et ne présente pas, d'ailleurs, d'intérêt pratique.

1779. Dosage du calcium et du magnésium totaux. — *α. Par la voie sèche.* — On dose par les procédés analytiques ordinaires la chaux et la magnésie que l'on trouve dans le résidu laissé par le passage du chlore sur le métal chauffé (§ 1776).

β. Par la voie humide. — On applique la méthode dite des azotates. A cet effet traiter 6 à 12 grammes de métal par un excès d'acide nitrique de densité 1,20, de préférence dans une capsule de platine. Evaporer à sec, calciner légèrement pour décomposer les azotates sans atteindre la température du rouge, laisser refroidir et reprendre par une solution concentrée d'azotate d'ammoniaque. On fait digérer à une douce chaleur

¹ Suivant BLAIR, il est avantageux de remplacer l'iode par une solution d'iode dans l'iodure de fer préparée en traitant 5 grammes de fer aussi pur que possible par 25 grammes d'iode et, lorsque la dissolution est accomplie, ajouter 30 grammes de plus d'iode qui se dissoudra en quelques minutes dans l'iodure de fer. Étendre à 50 centimètres cubes avec de l'eau froide bouillie et filtrer. Le filtrat sera employé comme dissolvant du fer.

pendant quelques heures, puis on fait tomber le tout dans un ballon de 120 ou 240 centimètres cubes et on filtre. — On prélève 100 ou 200 centimètres cubes de liqueur filtrée correspondant à 5 ou 10 grammes de métal dans lesquels on dose la chaux et la magnésie par les moyens classiques.

XXII. — Dosage des métaux alcalins.

1780. On trouve parfois de faibles proportions de ces métaux dans les produits sidérurgiques. Récemment on a proposé l'emploi du ferrosodium comme agent d'affinage des fontes et des aciers. L'usage de ce réactif pourra laisser dans le métal une petite proportion de sodium.

Pour le doser on attaque 6 ou 12 grammes de métal dans une capsule de platine, par un excès d'acide nitrique dilué; évaporer à sec et calciner légèrement afin de décomposer les azotates. La masse est détachée de la capsule, pulvérisée et mélangée avec un poids égal de carbonate de chaux précipité pur et 1 ou 2 grammes de chlorure d'ammonium; puis on continue le dosage, par la méthode *Lawrence Smith* modifiée, exactement comme s'il s'agissait d'une matière réfractaire (§ 600).

XXIII. — Dosage de l'azote.

1781. L'azote existe dans la plupart des produits sidérurgiques sous deux états différents, savoir :

a. Comme gaz occlus;

b. Comme azote combiné sous forme d'azoture métallique.

Le dosage de l'azote combiné peut être effectué de la façon suivante :

Attaquer le métal par l'acide chlorhydrique, l'azote existant reste dans la liqueur sous forme de AzH^+Cl^- . On ajoute un excès de soude caustique et on distille. L'azote se dégage sous forme de gaz ammoniac qui peut être dosé par titration en le recevant dans une solution titrée d'acide sulfurique, ou colorimétriquement en faisant arriver les gaz et vapeurs dans une éprouvette contenant du réactif de *Nessler*. On obtient ainsi une coloration jaune ou brune que l'on compare à la teinte produite dans les mêmes conditions par des quantités connues de chlorure d'ammonium. La méthode est décrite avec tous les détails nécessaires dans l'ouvrage de BLAIR « *Determination of Nitrogen*, p. 195-196 ».

1782. Nota. — Les teneurs d'azote combiné sont généralement faibles,

Nous reproduirons ci-dessous les chiffres indiqués par MM. HARBORD et TWYNAM (Meeting d'automne 1896 de l'Iron and Steel Institute).

Nature du métal	Az p. 100
Rails d'acier Bessemer	0,007 à 0,027
Acier Siemens acide	0,011 à 0,023
— au creuset	0,007 à 0,023
— Bessemer basique	0,009 à 0,017
— Siemens basique	0,006

Ces mêmes auteurs pensent que l'azote doit exister dans l'acier sous forme d'azoture de manganèse.

1783. Remarque. — Quand on dissout les produits sidérurgiques dans le chlorure cupro-potassique (voir § 1468), l'azote reste avec le résidu carbonneux. On pourrait doser l'azote dans ce dernier par le procédé KJELDAHL (§ 498) ou par la chaux sodée (§ 497).

XXIV. — Dosage du bore.

1784. MM. MOISSAN et CHARPY ont réussi à préparer un acier au Bore doué de propriétés remarquables.

Composition de cet acier :

Bo.	0,580
C	0,17
Mn	0,30
Si.	} traces
Ph	
S	

1785. Analyse. Dosage du Bore. — Le métal est attaqué par l'acide nitrique. Après cessation de tout dégagement gazeux, l'acide borique est chassé par distillation avec l'alcool méthylique, au moyen d'un appareil distillatoire dont la description a été donnée par M. MOISSAN (voir *Comptes rendus*, t. CXVI, p. 1087), et le liquide est mis en digestion avec de la chaux vive, préalablement pesée. De l'augmentation de poids de la chaux on déduit la quantité d'acide borique et la teneur du bore.

XXV et XXVI. — Recherche de l'argent et de l'or dans le fer.

1786. Récemment (*Chemical News*, 1895) M. WARREN a signalé la présence de l'argent et de l'or dans les fers. Il a isolé comme suit les métaux précieux :

Plonger dans l'eau acidulée par SO⁴H² des barres de fer de 25 millimètres de diamètre, pesant 1 800 grammes que l'on soumet à l'action

d'un courant de 3 volts et 40 ampères, en se servant d'autre part d'une électrode en charbon.

Après quarante-huit heures la barre est dissoute, on recueille alors le résidu charbonneux qui est desséché et mélangé à la litharge pure. Ce mélange est fondu à la manière ordinaire. Le culot de plomb est coupellé et le bouton d'argent dissous dans AzO^3H . Pour 100 de résidu charbonneux on a obtenu :

	Argent et or.
Fer de Suède.	0,800
— de Shortridge et Howe	0,035
— de Low-Moor.	0,100
— de Dannemora	0,064
	0,032
4 échantillons d'acier ont donné.	0,043
	0,078
	0,098

Ainsi que le fait observer M. de KONINCK en signalant la note de M. WARREN à l'attention des métallurgistes, il serait intéressant de connaître quelle est la proportion de résidu charbonneux laissé par la dissolution des barres de fer ou d'acier.

ANNEXE I

Examen des produits commerciaux. Marche de l'analyse des produits sidérurgiques.

1787. Il est rare que le chimiste soit obligé de faire l'analyse complète des produits sidérurgiques et de déterminer les teneurs très faibles des éléments qui n'influent pas sensiblement sur les propriétés des métaux examinés : tels sont le titane, vanadium, chrome, nickel, cobalt, azote, etc.

On se livre à de telles recherches dans les laboratoires d'usines métallurgiques au début du traitement des minerais de provenance nouvelle, par exemple. Les dosages les plus importants sont ceux des éléments qui modifient notablement les propriétés du métal, tels que le carbone sous ses différents états, le manganèse, le soufre, le phosphore, le silicium. Le dosage du cuivre, de l'arsenic et de l'aluminium est parfois aussi très important.

Pour les produits spéciaux, fontes ou aciers, les dosages qui présentent le plus d'intérêt sont ceux de l'élément utile, celui qui donne au produit sa valeur ou ses propriétés particulières :

Nous citerons :

- Le ferro-manganèse et les aciers au manganèse;
- Le ferro-aluminium et les aciers traités par l'aluminium;
- Le ferro-chrome et les aciers au chrome;
- Les aciers au nickel;
- cuivre;
- Les aciers au tungstène;
- titane, etc.

1788. Le plus souvent, afin de gagner du temps, chaque élément est dosé séparément par une attaque spéciale. Cependant, quand on dispose d'une faible quantité de limaille, on peut faire simultanément plusieurs dosages sur la même prise.

C'est ainsi, par exemple, que la liqueur filtrée provenant du dosage du silicium pourra servir à la *détermination* du phosphore, etc.

ANNEXE II

Exemples d'analyse des produits sidérurgiques.

1789. Produits sidérurgiques divers (par M. ARNOLD).

PRODUITS	Cc.	Cgr.	Si.	Mn.	S	Ph.	W	Cr.	Al.	Fe.
Fer de Suède	0,05	»	0,02	0,07	0,01	0,02	»	»	»	99,83
Acier cimenté	0,95	»	0,02	0,07	0,04	0,02	»	»	»	98,93
Bon fer anglais	0,42	»	0,23	0,07	0,04	0,23	»	»	»	99,14
Bon acier au creuset	0,95	»	0,13	0,37	0,03	0,02	»	»	»	98,50
— (par Al).	1,00	»	0,04	0,05	0,02	0,02	»	»	0,02	98,85
Acier au creuset pour outils de tour (1 ^{re} qualité).	1,32	»	0,09	0,23	0,05	0,04	»	»	»	98,27
Acier dur par lui-même	1,65	»	0,63	1,82	0,04	0,03	9,89	1,03	»	84,91
— Bessemer suédois pour ressorts	0,70	»	0,05	0,32	0,01	0,03	»	»	»	98,88
Acier sur sole pour tôle	0,23	»	0,02	0,53	0,05	0,06	»	»	»	99,14
— Bessemer anglais pour ressorts	0,51	»	0,08	1,03	0,06	0,05	»	»	»	98,89
Bon acier de moulage (Si).	0,39	»	0,42	0,78	0,05	0,06	»	»	»	98,30
— (Al).	0,45	»	0,11	0,37	0,05	0,06	»	»	0,03	98,93
Fonte blanche de Suède	3,86	0,12	0,15	0,29	0,02	0,03	»	»	»	95,53
— de Suède (truitee)	1,93	2,15	1,23	2,96	0,04	0,03	»	»	»	91,69
— Hématite Bessemer (n° 1)	0,46	3,42	2,48	0,46	0,04	0,05	»	»	»	93,49
Fonte pour procédé basique	0,83	2,56	0,98	1,63	0,07	1,83	»	»	»	92,10
Fonte ordinaire de fonderie	0,72	2,74	1,54	0,56	0,09	0,86	»	»	»	93,49
Spiegel	4,32	»	0,46	15,40	0,02	0,23	»	»	»	79,87
Ferro-manganèse	6,85	»	0,73	79,24	0,01	0,26	»	»	»	12,91
Ferro-chrome	7,65	»	0,28	0,23	0,14	0,08	»	63,40	»	28,22
Ferro-silicium	0,20	1,46	14,85	0,34	0,08	0,12	»	»	»	82,95
Ferro-aluminium	1,86	0,16	1,23	0,58	0,12	0,34	»	»	9,62	86,09
Ferro-tungstène	2,16	»	0,33	1,16	0,08	0,07	33,80	»	»	62,40

1790.

Fonte grise Bessemer¹.

	PATTINSON	L. CAMPREDON
C combiné	0,638	0,500
C graphitique.	2,760	2,820
Mn.	2,216	2,260
Cu.	0,025	0,024
Si.	2,231	2,240
S.	0,019	0,027
Ph.	0,058	0,061
As.	0,010	0,010
Fer	92,050	92,058
TOTAL.	100,007	100,000

1791.

Fonte basique et acier provenant de son traitement au convertisseur Thomas.

	FONTÉ	ACIER
C total.	3,210	0,260
Si.	1,220	0,010
Ph.	2,181	0,142
S.	0,080	0,045
Mn.	1,030	0,480
Az.	0,080	0,060
Ca.	0,013	0,034
Fe (par différence).	92,186	98,969
TOTAL.	100,000	100,000

1792.

Spiegel employé en Amérique.

Fer	84,455	Report.	99,791
Mn.	10,625	S.	0,002
Cu.	0,034	Ph.	0,044
Ni + Co	0,005	Al	0,045
Si	0,368	Ca.	0,016
C	4,304		99,898
<i>A reporter.</i>	<i>99,791</i>		

¹ Exemple de concordance des résultats des analyses industrielles.

Échantillons divers (Par M. JUPTNER DE JONSTORFF .

1793. Fontes blanches de la Société anonyme de Judenbourg (L. SCHNEIDER).

	A	B
C combiné	2,791	2,864
C graphitique	0,087	»
Si	1,378	0,989
Ph	0,119	0,089
S	0,043	0,025
As	0,064	0,008
Sb	0,085	0,013
Cu	0,070	0,024
Co	traces.	traces.
Ni	traces.	traces.
Mn	1,896	4,116
Fe par différence	93,467	91,872
	100,000	100,000

1794. Aciers divers (par L. CAMPREDON).

	NUMÉROS					
	1	2	3	4	5	6
C total	0,140	0,243	0,475	0,566	0,760	1,037
Mn	0,450	0,950	0,730	0,630	0,810	0,600
S	0,106	0,053	0,059	0,112	0,052	0,039
Ph	0,078	0,023	0,077	0,096	0,061	0,029
Si	0,012	0,014	0,170	0,037	0,461	0,300
As	0,007	0,036	0,032	0,076	0,032	0,026
Cu	0,021	0,045	0,056	0,026	0,074	0,255
Fe (par différence)	98,186	98,636	98,391	98,457	97,750	97,914
TOTAL	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

ANNEXE

Emploi des sels cuivriques pour préparer le dosage des divers éléments dans les fontes et les aciers, par MM. Ad. CARNOT et GOUTAL¹.

1795. I. *Dosage du carbone.* — Depuis que BERZÉLIUS a recommandé l'emploi du chlorure cuivrique neutre et froid, comme dissolvant de la fonte, en vue de déterminer le carbone qu'il laisse insoluble, cette méthode a été

¹ Extrait des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 12 juillet 1897.

modifiée par différents auteurs, principalement dans le but de rendre l'attaque plus rapide.

On emploie généralement, aujourd'hui, à l'exemple de BLAIR et DUDLEY, une solution tiède de chlorure double de cuivre et de potassium contenant environ 25 p. 100 de ce sel et 10 p. 100 d'acide chlorhydrique¹. La durée de l'attaque varie avec le volume des grains métalliques, la température et l'agitation de la solution. Avec des fragments très petits (passés au tamis n° 80) et par une agitation mécanique continue, on peut obtenir la dissolution en trois quarts d'heure, à la température de 60°. Avec des grains volumineux, surtout si l'agitation est insuffisamment renouvelée, l'attaque exige de six à quinze heures; veut-on l'activer autrement que par l'agitation, c'est-à-dire en exagérant la proportion d'acide ou la température, on s'expose à des pertes sensibles en carbone, qui s'échappe sous forme de composés sulfurés ou hydrocarbonés.

Le nouveau dispositif, qui va être décrit, permet de diminuer beaucoup la durée de l'opération, sans entraîner aucune perte.

L'attaque se fait dans une fiole de verre conique, de 300 centimètres cubes de capacité et de 12 centimètres de diamètre à la base. Cette fiole contient un disque perforé de 11 centimètres de diamètre, formé d'une feuille de platine, que l'on a enroulée sur elle-même en forme de cylindre pour l'introduire par le col et que l'on a ensuite aplanie à l'aide d'un agitateur.

La prise d'essai peut varier entre 2 grammes et 5 grammes, suivant qu'il s'agit d'une fonte ou d'un acier, que l'on a réduit soit en morceaux grossiers, soit en copeaux. On emploie, par gramme de métal, 50 centimètres cubes d'une solution à 30 p. 100 de chlorure double et l'on ajoute 4 à 5 gouttes d'acide chlorhydrique. La solution cuivrique ayant été seule introduite au début dans la fiole, on ferme celle-ci au moyen d'un bouchon de caoutchouc muni de deux trous, qui sont traversés, le premier par un tube plongeant jusqu'au fond de la fiole et amenant un courant d'acide carbonique purifié, le second par un tube de dégagement.

Pour simplifier l'installation de plusieurs essais simultanés, on peut disposer à la suite les unes des autres un certain nombre de fioles semblables, réunies entre elles comme des flacons laveurs, traversées ainsi par un seul et même courant d'acide carbonique et placées sur un bain de sable ou de cailloux.

La liqueur cuivrique ayant été portée quelques secondes à l'ébullition, on laisse refroidir à 60° et l'on introduit les fragments métalliques pesés; on rétablit le courant et l'on élève la température aux environs de 90-95°.

L'attaque, dans ces conditions, se fait très rapidement et sans aucune perte appréciable de carbone. Des copeaux fins sont dissous en vingt minutes, des fragments de 0^{sr},500 à 0^{sr},800 en une heure, de gros morceaux de 5 grammes en une heure et demie.

Le courant d'acide carbonique a le double avantage de maintenir constamment le liquide en agitation, ce qui hâte beaucoup l'attaque, et de créer dans la fiole une atmosphère non oxydante, grâce à laquelle on évite le dépôt d'hydrate ferrique, qui se produit toujours au contact de l'air, lorsque la

¹ Voir AD. CANNOT. Méthodes d'analyse des fontes, des fers et des aciers. (*Annales des mines*, 2^e sem. 1895.)

solution est très faiblement acide. Enfin, le disque de platine, agissant comme élément de pile, facilite beaucoup l'attaque du métal qu'il touche.

Lorsque le cuivre précipité a été complètement redissous, on recueille sur un filtre d'amiante le carbone insoluble, on le lave avec du chlorure double étendu et acide et l'on termine par de l'eau bouillante. On essore vigoureusement à la trompe et l'on brûle finalement dans un courant d'oxygène, sans dessiccation préalable, car l'expérience a montré que la dessiccation occasionne une perte parfois sensible. L'acide carbonique produit par la combustion, est retenu dans un tube d'absorption exactement taré.

Cette nouvelle méthode de dosage du carbone, soumise à des essais de contrôle très rigoureux, a fourni des résultats absolument comparables à ceux de la méthode ordinairement employée, et cela dans un temps beaucoup plus court; le dosage du carbone total peut être exécuté d'une façon très exacte en une heure et demie.

1796. II. Dosage du soufre. — La méthode consistant à dissoudre le fer, pour doser le soufre dans le résidu, a déjà, depuis longtemps, été recommandée par GENTL, qui employait le perchlorure de fer acide¹ par МЕНСХЕК, qui lui substitua le bichlorure de cuivre avec chlorure de sodium²; elle a été reprise plus récemment par quelques auteurs, qui ont cherché à accélérer l'attaque en chauffant et acidifiant la liqueur.

On arrive plus rapidement et plus sûrement à des résultats exacts en employant le même dispositif que pour le carbone.

Après attaque par la solution de chlorure cupripolassique très faiblement acidifiée, chaude, constamment remuée et préservée de l'oxydation par un courant lent d'acide carbonique et en présence d'une feuille de platine, le soufre se trouve tout entier dans le résidu insoluble. Nous avons observé qu'il peut être en partie à l'état de sulfure de fer, mais surtout, en général, à l'état de sulfure de cuivre, provenant de la transformation du sulfure de manganèse par le sel cuivrique.

Lorsque le résidu insoluble a été isolé sur un filtre d'amiante et lavé, comme précédemment, on le traite par un mélange formé de 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, 15 centimètres cubes d'eau, 1 centimètre cube de brome. On laisse quelque temps à froid, puis on élève lentement la température et l'on chauffe à l'ébullition pour chasser le brome. On neutralise la solution filtrée par l'ammoniaque pure; on revient en arrière par quelques gouttes d'acide chlorhydrique et l'on précipite à l'ébullition par le chlorure de baryum. Le précipité ne contient, en général, que des traces insensibles de silice et peut être directement pesé après lavage et calcination. La purification, si on la jugeait utile, se ferait aisément par addition de quelques gouttes d'acide fluorhydrique ou de quelques grains de fluorure d'ammonium et évaporation avec quelques gouttes d'acide sulfurique.

Cette méthode fournit, pour les teneurs moyennes, un dosage du soufre aussi bon que la méthode d'oxydation directe (ARNOLD) ou la méthode dite d'évolution (ROLLET-CAMPREDON); mais, tandis que la première exige environ

¹ *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VII, p. 427.

² *Ibid.*, t. X, p. 280.

deux journées, elle ne demande que trois heures ; il est vrai que la méthode d'évolution est plus rapide encore, parce qu'elle remplace la pesée par une évaluation volumétrique, mais elle nécessite une installation compliquée, difficile à réaliser en dehors des laboratoires spécialement consacrés à ce genre de travaux. La méthode que nous présentons est, d'ailleurs, spécialement avantageuse pour l'appréciation des faibles teneurs en soufre, qui échappent à la méthode d'évolution, et, pour le cas des aciers au tungstène, au titane, au cuivre et au nickel, où la méthode d'évolution ne donne pas la totalité du soufre¹.

1797. III. Dosage du phosphore. — L'emploi de la solution de chlorure double de cuivre et de potassium, dans un état de neutralité parfaite, permet de laisser la totalité du phosphore dans le résidu insoluble à l'état de phosphure de fer. Notre procédé ne diffère pas, en principe, de celui de GINTL et surtout de MEINCKE ; mais l'emploi de notre dispositif permet d'obtenir une attaque rapide, sans emploi d'acide et sans dépôt d'hydrate ferrique. On peut, à l'exemple de ces auteurs, effectuer le dosage du phosphore après celui du soufre, sur le résidu d'une seule et même opération.

Pour le dosage spécial du phosphore, nous conseillons d'opérer de la manière suivante :

Traiter le résidu, après lavage, par l'acide azotique et le brome. filtrer, porter à l'ébullition avec quelques décigrammes d'acide chromique pour détruire les composés carburés, saturer par l'ammoniaque et revenir en arrière par quelques gouttes d'acide azotique, enfin précipiter par 50 centimètres cubes de liqueur nitromolybdique à la température de 45° environ. De nombreux essais nous ont montré que, dans ces conditions, à température très modérée et en présence de très peu de fer, le précipité de phosphomolybdate a sa composition normale ; il peut être recueilli directement sur un filtre taré, lavé à l'eau azotique au centième, essoré à la trompe, séché à 100° et pesé. La silice se trouve éliminée, sans que l'on ait besoin d'une évaporation à sec ; l'arsenic, s'il y en avait dans le métal, passe entièrement en dissolution dans le sel cuivrique, ce qui peut même fournir un moyen exact de séparation de l'arsenic et du phosphore.

1798. IV. Dosage du chrome. → Le chrome des aciers chromés reste complètement insoluble, quand on fait l'attaque dans les conditions précédemment indiquées, pourvu que l'on emploie une dissolution cuivrique absolument neutre. On pourra ensuite attaquer le résidu lavé et calciné par du peroxyde de sodium (méthodes CLARCK, SANITER, BENAZET), reprendre par l'eau la masse fondue, faire bouillir, puis doser l'acide chromique par l'eau oxygénée ou le sel de Mohr.

L'ensemble des opérations demande de deux à trois heures environ. Cette méthode est particulièrement avantageuse dans le cas des aciers, dont la

¹ Dans les essais d'aciers spéciaux que nous avons eu l'occasion de faire, nous n'avons pas observé, jusqu'à présent, le phénomène signalé par MM. CARNOT et GOUTAL. Pour les aciers au tungstène, l'attaque et le dosage du soufre sont aisés. Pour les aciers à teneur élevée de nickel (30 p. 100 Ni) l'attaque dure environ deux heures ; mais elle est parfaite surtout quand on emploie pour cela l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau (I. C).

faible teneur en chrome rend difficile l'attaque directe par le peroxyde de sodium. Elle ne convient malheureusement pas aux produits peu carburés, dont une partie du chrome peut passer en solution dans le sel cuivrique.

1799. V. Dosage du tungstène et du titane. — Le tungstène et le titane restent également dans la partie laissée insoluble par le chlorure cuivrique, lors même que celui-ci serait sensiblement acide.

Ils y sont à l'état de composés oxydés, si la teneur est faible ; à l'état métallique, en grande partie, dans le cas de teneurs élevées.

Il suffit d'attaquer le résidu calciné, débarrassé de silice par l'acide fluorhydrique, à l'aide d'un mélange d'azotate et de carbonate de potassium, dans les proportions de 8 et 2 parties, comme l'a indiqué M. DEFACQZ¹, puis de reprendre par l'eau ; l'acide tungstique, entièrement dissous, est alors précipité sous forme de tungstate mercureux, qu'on lave bien et calcine en atmosphère oxydante pour peser l'acide tungstique pur. L'acide titanique, resté insoluble, est fondu avec du bisulfate de potassium. La solution aqueuse, contenant du sulfate ferrique, est réduite par l'acide sulfureux, puis additionnée d'acétate de sodium et portée à l'ébullition ; l'acide titanique précipité est recueilli, calciné et pesé.

Quand les précipités sont très faibles et que l'on peut hésiter sur leur véritable nature, on peut les caractériser par la méthode qui a été donnée par M. LUCIEN LÉVY pour l'acide titanique² et par M. DEFACQZ pour l'acide tungstique¹. On traite le précipité calciné et pesé par un grain de bisulfate et 8 à 10 gouttes d'acide sulfurique, on chauffe doucement jusqu'aux vapeurs sulfuriques ; après refroidissement, on ajoute un cristal d'hydroquinone et on voit alors se produire une teinte rouge cramoisi avec l'acide titanique et violet améthyste avec l'acide tungstique.

En traitant directement par l'ammoniaque concentrée et chaude la partie laissée insoluble par le chlorure cuivrique, puis évaporant cette solution, on peut retrouver dans le résidu des traces d'acide tungstique, qu'aucune autre méthode n'aurait permis de déceler. Ce résidu étant, en général, souillé par un peu de silice et d'oxyde de fer, on le chauffe avec un grain de bisulfate et 8 gouttes d'acide sulfurique ; après refroidissement, on ajoute un peu d'hydroquinone, et, en remuant avec l'agitateur, on voit apparaître une teinte violet améthyste très intense, qui marque la présence de simples traces d'acide tungstique.

SOUS-PRODUITS

Laitiers et scories.

1800. Avant-propos. — L'analyse des laitiers et scories provenant du traitement métallurgique des minerais ou des fontes peut avoir un double but :

¹ *Comptes rendus*, 16 novembre 1896, p. 823.

² *Ibid.*, 3 août 1896, p. 309.

1° Renseigner le métallurgiste sur la marche des appareils qui fournissent ces sous-produits. Il existe, en effet, une corrélation certaine et très nette entre la composition des laitiers et scories et celle des fontes, des aciers ou des fers obtenus simultanément. Pour obtenir une fonte de composition donnée, l'ingénieur doit prendre un laitier de composition préalablement déterminée.

L'analyse des laitiers de haut fourneau permet seule de vérifier l'exactitude du calcul du lit de fusion employé.

Au four Martin-Siemens à sole basique et au convertisseur basique, l'analyse du laitier permet aussi de contrôler le travail de ces appareils métallurgiques.

2° Renseigner l'industriel sur la valeur éventuelle des sous-produits de son usine. En effet, divers laitiers ou scories sont réutilisables dans l'usine même; tels sont : les *scories de puddlage et de réchauffage* que l'on peut repasser au haut fourneau. Les *laitiers ou scories de déphosphoration* produits au four Martin-Siemens ou au convertisseur Thomas sont maintenant très recherchés par l'agriculture en raison de la teneur élevée d'acide phosphorique qu'ils renferment.

1801. Méthodes analytiques. — L'analyse des laitiers et scories occupe une place intermédiaire entre l'examen des produits réfractaires et celui des minerais. En combinant les méthodes déjà décrites on arrivera facilement à faire l'analyse des laitiers et scories complètement ou incomplètement attaquables par l'acide chlorhydrique.

Nous donnerons, dans les pages suivantes, quelques indications succinctes sur la nature et l'analyse industrielle et rapide des laitiers de haut fourneau et des scories de déphosphoration, en y ajoutant la description d'une méthode pour le dosage de l'*acide phosphorique total* dans les scories de *déphosphoration*.

Analyse des laitiers et scories.

1802. A. En marche normale les *laitiers de hauts fourneaux* travaillant en fonte fine, sont constitués par un mélange de silicates de chaux, de magnésie et d'alumine avec de petites quantités de silicates de fer et de manganèse, et du sulfure de calcium.

Quand les fourneaux produisent des fontes manganésées (spiegel ou ferro-manganèse), la proportion de silicate de manganèse dans le laitier est notablement accrue.

Enfin, en marche en fonte blanche d'affinage ou en tout autre marche

quand l'allure du fourneau est froide, on trouve dans les laitiers des teneurs plus ou moins élevées de silicate de fer.

1803. B. Les laitiers des fours Martin-Siemens à sole acide sont des silicates de fer et de manganèse.

1804. C. Les laitiers des fours Martin-Siemens à sole basique sont constitués par un mélange de silicate et de phosphate de chaux auquel sont incorporés des oxydes de fer, de manganèse et de la magnésie. Il existe également de la chaux libre.

1805. D. Les scories de réchauffage sont des silicates de fer.

1806. E. Les scories de puddlage. — Ce sont des silicates de fer mélangés d'oxydes libres et de phosphate de fer.

1807. F. Les battitures des laminoirs. — Ce sont des paillettes d'oxyde de fer magnétique avec un peu de silicate de fer.

1808. G. Laitiers du Bessemer acide. — Ce sont des silicates de manganèse et de fer avec excès de silice.

1809. A. LAITIERS DE HAUTS FOURNEAUX. — *Méthode générale.*

Elle s'applique à tous les laitiers de hauts fourneaux, quelles que soient leurs teneurs de fer et de manganèse. On dose SiO^2 , Al^2O^3 , CaO , MgO , S , Fe , Mn , Ph (quelquefois perte par grillage).

1810. Dosage de silice, alumine, chaux, magnésie. — Attaquer 1 gramme de laitier porphyrisé par 20 centimètres cubes H^2O + 25 centimètres cubes HCl . Evaporer à sec, reprendre par 10 centimètres cubes HCl fort, étendre et faire 200 centimètres cubes dans un ballon jaugé. Filtrer, laisser égoutter le liquide (que l'on met de côté), laver, calciner et peser SiO^2 .

Prendre 100 centimètres cubes de liqueur correspondant à 0^{gr},500 de laitier; ajouter excès de brome jusqu'à coloration rouge de la liqueur, excès d'ammoniaque, faire bouillir un instant et filtrer sur filtre sans cendres. Le précipité retient : $Fe^2O^3 + Al^2O^3 + MnO^2$. On le lave, calcine et pèse. Par ailleurs on a dosé directement Fe et Mn . On retranche du poids total des oxydes le poids de $Fe^2O^3 + Mn^2O^3$ et on obtient Al^2O^3 . Dans la liqueur filtrée contenant CaO et MgO on précipite la première de ces bases par une addition d'oxalate d'ammoniaque. On filtre, etc., pour obtenir CaO . Dans la liqueur dont on a séparé l'oxalate de chaux, on ajoute, après refroidissement, un excès de phosphate d'ammoniaque

et d'ammoniaque. On laisse déposer le phosphate ammoniaco-magnésien que l'on filtre, etc., pour obtenir *MgO*.

1811. Nota. — Pour gagner du temps, on peut faire une attaque spéciale sur 1 gramme de minerai pour doser spécialement *MgO*. A cet effet, on attaque comme ci-dessus ; on évapore à sec pour insolubiliser SiO_2 ; on reprend, on fait tomber le tout dans une fiole poire de 500 centimètres cubes et on traite comme ci-dessus par *Br*, puis on ajoute excès d'ammoniaque et d'oxalate d'ammoniaque. On fait bouillir, on filtre et, dans la liqueur filtrée ne contenant que la magnésie, on précipite cette base par le phosphate d'ammoniaque, etc.

1812. Soufre. — Attaquer 1 gramme par AzO^3H fort (en attaquant par $\frac{\text{AzO}^3\text{H}}{2}$ on observe un dégagement d' H^2S noircissant le papier à l'acétate de plomb et par suite une perte de *S*). Evaporer à sec. Reprendre avec 20 centimètres cubes $\frac{\text{HCl}}{2}$, faire 100 centimètres cubes, filtrer. Prendre 50 centimètres cubes correspondant à 0^{sr},500 laitier. Ajouter excès BaCl^2 porter à l'ébullition, filtrer, laver, sécher, calciner et peser le sulfate de baryte.

1813. Manganèse. — Attaquer 1 gramme ou 0^{sr},500 suivant la teneur présumée par 20 centimètres cubes HCl + 5 centimètres cubes AzO^3H . Evaporer à sec, reprendre par 20 centimètres cubes $\frac{\text{HCl}}{2}$ et titrer avec le permanganate exactement comme dans le cas d'un acier.

1814. Fer. — Opérer sur 1 ou 2 grammes que l'on attaque à la façon d'un minerai et que l'on titre de même par le permanganate ou mieux encore, par le SnCl^2 .

1815. Phosphore. — Existe en très faibles proportions. Il est difficile de le doser exactement. On peut opérer comme pour les minerais par précipitation préalable au moyen de l'ammoniaque, redissolution du précipité et précipitation avec liqueur molybdique, etc.

1816. Perte par grillage. — Comme pour les minerais. On obtient fréquemment un grain surtout avec les laitiers ferreux ou manganoux par suite de la peroxydation des oxydes inférieurs de ces métaux.

1817. Chaux libre. — On peut rechercher qualitativement la présence de la chaux libre en malaxant dans un mortier une dizaine de grammes de laitier avec autant de sucre et la quantité d'eau nécessaire pour former une pâte claire. On étend, on filtre et dans la liqueur on caractérise le saccharate de chaux par addition d'oxalate d'ammoniaque.

1818. C. *Laitier de fours Martin-acide.*

D. *Scories de rechauffage.*

E. *Scories de puddlage.*

F. *Battitures de laminoirs.*

G. *Laitiers de Bessemer-acide.*

Pour ces diverses matières on peut employer la méthode indiquée pour l'analyse des minerais; la désagrégation par les alcalis du résidu siliceux est presque toujours nécessaire.

1819. C. *Laitiers des fours Martin-Siemens et des convertisseurs à sole basique.* — La méthode présente beaucoup d'analogies avec celle employée pour les laitiers de haut fourneau.

Pour SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , Ph_2O_3 attaquer 2 grammes de matière porphyrisée par 5 centimètres cubes AzO_3H fort; laisser digérer à chaud quelques minutes pour retenir tout le soufre, ajouter ensuite 40 centimètres cubes HCl fort et évaporer à sec pour insolubiliser SiO_2 . Reprendre par HCl , étendre, faire 200 centimètres cubes et filtrer pour recueillir SiO_2 .

De la liqueur filtrée prélever :

a. 50 centimètres cubes pour $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO}$.

b. 50 centimètres cubes pour MgO (pour gagner du temps si c'est nécessaire).

c. 50 centimètres cubes pour SO_3 .

d. 10 à 25 centimètres cubes pour Ph_2O_3 suivant teneur.

1820. a. Traiter exactement comme pour les laitiers des hauts fourneaux.

1821. Nota. — Si l'on veut doser la chaux seule, on opère comme pour les minerais de fer en se contentant d'une seule précipitation et en titrant par le permanganate.

1822. b. Traiter exactement comme pour les laitiers de hauts fourneaux.

1823. c. Pour doser SO_3 , on porte à l'ébullition les 50 centimètres cubes de liqueur prélevés; on ajoute un excès de BaCl_2 et on recueille le Ba SO_4 qui est pesé.

1824. d. Pour Ph_2O_3 on opère sur de faibles quantités de matière, en raison de la teneur élevée de Ph , toujours supérieure à 1 p. 100. (Il est bon d'opérer en double et de s'assurer que tout le phosphore a été

précipité en ajoutant une nouvelle quantité de liqueur molybdique à la liqueur filtrée.)

En supposant que l'on ait pris 2 fois 10 centimètres cubes de liqueur on étend à 40 ou 50 centimètres cubes, on neutralise par ammoniaque, on redissout le précipité avec AzO^3H , on porte à 60° et on précipite par la liqueur molybdique comme on l'a déjà vu plusieurs fois. On peut aussi, surtout pour les phosphates métallurgiques destinés à l'agriculture et vendus sur garantie d'acide phosphorique, appliquer la méthode décrite ci-dessous (annexe).

1825. Fer et manganèse. — Opérer exactement comme pour les laitiers de hauts fourneaux.

1826. Nota. — On peut aussi rechercher la chaux libre dans ces laitiers en les traitant par le sucre, comme pour les laitiers des hauts fourneaux.

ANNEXE

Dosage de l'acide phosphorique total dans les scories de déphosphoration.

Méthode préconisée par le Comité Consultatif des stations agronomiques (1897).

1827. Ces scories, livrées à l'agriculture, renferment de 40 à 20 p. 100 d'acide phosphorique.

Deux grammes de scories sont traités, dans un vase de Bohême ou dans une fiole-poire, par 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort, après avoir chauffé au bain de sable pendant dix minutes, on ajoute 40 centimètres cubes d'acide azotique pour peroxyder le fer et on évapore à sec au bain de sable dans le vase d'attaque. Cette évaporation doit être faite avec beaucoup de soin; si on ne la poussait pas assez loin, la silice ne serait pas insolubilisée; elle rendrait les filtrations extrêmement lentes et donnerait une surcharge dans le dosage.

Pour que cette dessiccation soit complète, il faut non seulement qu'on ne perçoive plus aucune odeur acide, mais encore que toute la masse ait pris une couleur ocreuse. On reprend ensuite par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on chauffe quelques minutes au bain de sable, on ajoute de l'eau chaude, on chauffe encore quelques minutes; puis on amène le liquide refroidi au volume exact de 200 centimètres cubes, on filtre et on prélève 100 centimètres cubes correspondant à 1 gramme de matière.

On ajoute 40 centimètres cubes de citrate d'ammoniaque¹, 50 centimètres cubes d'ammoniaque, 10 centimètres cubes de mixture magnésienne et on continue l'opération de deux façons différentes.

1828. 1^o Gravimétriquement. — Il suffit de recueillir le phosphate ammoniaco-magnésien qui est lavé, séché, calciné et pesé sous forme de $Mg^2P^2O^7$.

1829. 2^o Titrimétriquement. — *Principe.* — Le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, bien lavé, est dissous dans l'acide acétique et on ajoute de l'acétate d'urane qui forme un précipité insoluble à chaud. On chauffe donc à la température de l'ébullition et on ajoute du sel d'urane jusqu'à ce que celui-ci soit en excès, ce que l'on reconnaît par les touches successives faites avec une goutte de la liqueur que l'on pose sur de petits amas de ferrocyanure de potassium dispersés sur le bord d'une assiette. Dès que la liqueur d'urane est en excès, le ferrocyanure brunit fortement.

NOTA. — *Emploi de la teinture de cochenille comme indicateur.* — M. CH. MALOT remplace l'essai à la touche avec le ferrocyanure de potassium, pour la détermination de la fin de la réaction, par l'emploi de teinture de cochenille qui possède la propriété de former une laque verte avec l'oxyde d'uranium.

La solution nitrique du phosphate est additionnée de quelques gouttes de teinture de cochenille (obtenue en traitant la cochenille par l'eau bouillante). On doit éviter un excès de teinture qui nuirait à la sensibilité de la réaction. On ajoute de l'ammoniaque jusqu'à coloration violette permanente que l'on fait revenir au rouge par addition de 2 ou 3 gouttes d'acide azotique.

On ajoute alors 5 centimètres cubes d'une solution d'acétate de sodium (100 grammes par litre), puis 50 centimètres cubes d'acide acétique glacial, on chauffe à 100° et on titre la solution chaude avec une solution neutre de nitrate d'uranium. Chaque goutte de cette solution produit dans le liquide un point verdâtre qui disparaît par l'agitation en faisant place à la coloration rose de la cochenille tant que la précipitation n'est pas complète.

Dès que l'acide phosphorique est entièrement précipité, le liquide prend une coloration bleu verdâtre que de nouvelles additions d'urane ne modifient plus.

¹ Dissoudre, à froid, 400 grammes d'acide citrique cristallisé dans 600 centimètres cubes d'ammoniaque, puis compléter le volume à 1 litre avec de l'ammoniaque.

Liqueurs et réactifs nécessaires.

1830. 1° *Solution titrée d'acide phosphorique.* — On la prépare en partant du pyrophosphate de magnésie pur. A cet effet on dissout 3^{gr},125 de pyrophosphate de magnésie dans la moindre quantité possible d'acide nitrique au 1/2, on étend d'un peu d'eau, puis on sursature avec l'ammoniaque et finalement on éclaircit la solution par addition d'acide acétique, on porte le volume à 1 litre.

50 centimètres cubes de cette solution contiennent 0^{gr},100 Pb^2O^3 .

1831. 2° *Solution d'acétate de soude.* — Dissoudre 100 grammes d'acétate de soude cristallisé dans l'eau distillée, ajouter 50 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable et la quantité d'eau nécessaire pour porter à 1 litre le volume de la liqueur.

1832. 3° *Solution d'urane.* — Prendre 40 grammes d'acétate d'urane très pur que l'on dissout dans 500 centimètres cubes d'eau distillée ; on ajoute à la solution de l'ammoniaque jusqu'à ce que l'on obtienne un trouble persistant que l'on détruit par quelques gouttes d'acide acétique ; laisser reposer vingt-quatre heures, filtrer et compléter à 1 litre.

1833. 4° *Ferrocyanure de potassium.* — On prend du ferrocyanure pur en cristaux, que l'on pulvérise très finement.

NOTA. — On obtient plus de sensibilité avec le ferrocyanure en poudre fine qu'avec le même sel en dissolution.

1834. *Détermination du titre de la liqueur d'urane.* — Dans une capsule de porcelaine on verse 50 centimètres cubes de liqueur titrée d'acide phosphorique, avec 5 centimètres cubes de solution d'acétate de soude, puis on porte à l'ébullition et on fait couler peu à peu la solution d'urane contenue dans une burette graduée par 1/10 de centimètre cube.

On laisse tomber tout d'abord 15 à 18 centimètres cubes de cette solution et on continue ensuite doucement en faisant fréquemment des touches avec la liqueur que l'on prélève avec une baguette de verre.

On continue ainsi jusqu'à la production d'une teinte brune très nette. On note alors le volume de liqueur uranique employé.

1835. *Correction.* — Pour donner au ferrocyanure indicateur une teinte brune nettement appréciable il faut employer un certain volume de liqueur uranique, dans les conditions de dilution spécifiées. Ce volume constitue une constante que l'on détermine une fois pour toutes

avec les réactifs employés, amenés au volume de 75 centimètres cubes, et dont on tient compte pour chaque essai. Pour cela, on retranche la constante du volume de liqueur nécessaire et on fait ensuite tous les calculs nécessaires.

1836. Calcul du titre. — Si l'on appelle V le volume de liqueur uranique total, C la constante on a :

$V - C =$ liqueur d'urane nécessaire pour précipiter 0^{gr},100 d'acide phosphorique.

$$\text{d'où titre} = \frac{0,100}{V - C} .$$

1837. Pratique de l'essai. — Le précipité de phosphate ammoniacomagnésien et le filtre qui le contient sont placés dans une capsule de porcelaine. Avec le moins possible d'acide nitrique dilué au 1/2 on dissout le phosphate ammoniacomagnésien en rinçant le vase dans lequel on a fait la précipitation. La liqueur est sursaturée par l'ammoniaque et acidifiée au moyen de l'acide acétique. On porte le volume à 50 ou 60 centimètres cubes environ, puis on fait bouillir et on procède au titrage de l'acide phosphorique exactement de la même manière que pour la détermination du titre.

1838. Remarque. — I. MEINCKE, REIHARDT, KENNPOHL préconisent la précipitation du phosphore sous forme de phospho-molybdate, qui est filtré, lavé à l'eau acidulée, puis à l'alcool, séché, calciné au rouge sombre et pesé sous forme du composé (24 Mo O³) P²O⁵ de composition bien nette et qui contient 1,72 p. 100 de phosphore et 3,94 p. 100 de P²O⁵. A titre de vérification, l'on pourra opérer en double et traiter l'un des précipités de phospho-molybdate par le procédé de l'urane, et l'autre suivant les indications de MEINCKE.

Exemples d'analyses.

1839. Laitiers de haut fourneau.

	A, de fonte fine (Delord .	B, de fonte Thomas (L. Campredon).
SiO ²	36,14	34,10
Al ² O ³	8,62	12,46
FeO	1,14	1,64
MnO	3,20	3,00
CaO	32,27	45,60
MgO	15,28	2,66
BaO	0,44	»
S	1,81	1,38
Ph	traces.	»
	98,60	100,84

1840. Nota. — Comme le soufre existe, en majeure partie, à l'état de sulfure de calcium, on pourrait le faire figurer sous cette forme dans l'analyse; on aurait ainsi, pour les deux analyses ci-dessus :

	A	B
Ca O	29,20	43,20
Ca S	4,08	3,09

Les autres éléments restant les mêmes.

1841. Scories basiques de Hørde (MATHESIUS).

SiO ²	12,25
P ² O ⁵	12,68
Al ² O ³	2,31
Fe ² O ³	1,61
FeO.	9,42
MnO.	5,32
CaO.	48,36
MgO.	5,60
CaS.	2,34
	<hr/>
	99,89

1842. Laitier Bessemer acide (ARNOLD).

SiO ²	47,90
CaO	1,35
MgO	0,36
Al ² O ³	3,98
FeO	15,20
MnO	31,60
P ² O ⁵	traces.
S	traces.
	<hr/>
	100,39

PYRITES DE FER

1843. Avant-propos. — Les pyrites représentent l'un des minerais de fer les plus importants; elles sont employées à la fabrication de l'acide sulfurique par grillage; le résidu grillé est constitué en majeure partie par de l'oxyde de fer contenant encore du sulfure non grillé ainsi que les impuretés fixes de la pyrite: gangues, cuivres, etc.

On décrira ci-dessous les procédés employés industriellement pour effectuer le dosage du soufre élément utile, de la gangue, du cuivre et de l'arsenic, éléments principaux. Nous avons mis à profit l'étude publiée récemment sur cette question par M. WILLENZ dans la *Revue de chimie analytique* (avril, mai, juin 1896). Enfin on indiquera succinctement la marche à suivre pour faire l'analyse complète des pyrites.

A. — Dosage du soufre.

1844. De nombreuses méthodes ont été proposées.

Toutes sont basées sur l'oxydation du soufre et précipitation de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

L'oxydation du soufre peut être faite :

a. Par la voie sèche en fondant la pyrite avec un mélange de carbonates alcalins et de nitre.

b. Par la voie sèche en oxydant le soufre au moyen du peroxyde de sodium.

c. Par la voie sèche en oxydant le soufre au moyen d'un courant d'oxygène et recevant SO_2 dans une solution oxydante où il se transforme en SO_3 .

d. Par la voie humide au moyen de l'eau régale, du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique.

Nous décrivons seulement trois méthodes qui donnent quand elles sont appliquées avec soin des résultats très précis.

1845. 1° *Méthode Frésenius* (par la voie sèche) : on obtient ainsi le soufre total, c'est-à-dire le soufre existant dans la pyrite sous forme de bisulfure de fer et le soufre qui pourrait s'y trouver à l'état de sulfates de plomb, de baryte ou de chaux.

1846. 2° *Méthode* par fusion avec le peroxyde de sodium.

1847. 3° *Méthode de Lunge* (par la voie humide) : on obtient ainsi le soufre du sulfure et une partie de celui qui peut exister à l'état de sulfate de chaux, mais ce dernier cas est très rare.

Le cas échéant, on s'assurera de l'existence du sulfate de chaux en traitant une quantité assez importante de pyrite finement pulvérisée par 50 à 100 centimètres cubes d'eau froide, on agite et on laisse en contact pendant quelques heures. Puis on recueille une partie de la liqueur claire dans laquelle on caractérisera la présence simultanée de l'acide sulfurique et de la chaux,

1° MÉTHODE FRÉSENIUS

1848. *Principe*. — Oxyder le soufre par fusion avec le nitre et le carbonate de soude ; séparer le sulfate alcalin soluble, précipiter SO_3 par le chlorure de baryum après élimination de la silice insolubilisée.

1849. Mode opératoire. — Fondre dans un creuset de platine 0^{gr},500 de pyrite avec 5 grammes d'un mélange composé de :

Nitrate de soude.	1 partie.
Carbonate de soude	2 —

On recouvre avec une petite couche du même mélange. On opère la fusion à la lampe à alcool (à double courant de BERZÉLIUS) pour éviter toute action nuisible de l'acide sulfureux que contiennent les produits de la combustion du gaz de l'éclairage.

Quand on emploie un brûleur à gaz il faut avoir soin d'encaster le creuset de platine dans un carton d'amiante (voir fig. 117). De cette façon les produits de la combustion sont éloignés de la masse alcaline fondue qui ne peut les absorber. Maintenir en fusion tranquille pendant quelques minutes, puis laisser refroidir et reprendre la masse solidifiée avec de l'eau chaude. On fait tomber le tout dans une capsule et on porte à l'ébullition, puis on filtre et on lave le résidu avec de l'eau chaude chargée de carbonate de soude. La liqueur filtrée contenant la totalité du soufre à l'état de sulfate alcalin est acidifiée avec 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort ; on évapore à sec pour décomposer les azotates et insolubiliser la silice ; on reprend par quelques gouttes d'acide et un excès d'eau.

Filtrer pour séparer la silice. La liqueur filtrée est précipitée à l'ébullition par un excès de chlorure de baryum. On laisse déposer et on recueille le sulfate de baryum qui est lavé, séché, calciné et pesé.

2° MÉTHODE PAR FUSION AVEC LE PEROXYDE DE SODIUM

1850. Peser 0^{gr},625 de pyrite, pulvérisée et desséchée à 100° C, mélanger à 6 grammes de peroxyde de sodium, dans une capsule de nickel, recouvrir le mélange avec 2 grammes de peroxyde de sodium. Chauffer très doucement sur une lampe à alcool à double courant. L'oxydation doit se faire très lentement. Après un chauffage d'un quart d'heure environ, élever la température jusqu'à fusion de la masse. Retirer du feu, laisser refroidir, reprendre par l'eau froide d'abord, laver la capsule de nickel à l'eau bouillante. Faire tomber la liqueur de reprise dans un ballon, jauge à 250 centimètres cubes. Laisser refroidir, par faire le volume, filtrer sur filtre sec. Prélever 200 centimètres cubes = 0^{gr},500, acidifier très légèrement par l'acide chlorhydrique ; porter à l'ébullition, ajouter en une seule fois 25 centimètres cubes de solution de

chlorure de baryum à 10 p. 100. Laisser déposer le sulfate de baryte pendant 1 heure environ, filtrer, laver, sécher, calciner et peser.

$$\text{BaSO}_3 \times 0,1375 = \text{S.}$$

3° MÉTHODE DE LUNGE

1851. Généralement adoptée maintenant. En suivant exactement le mode opératoire indiqué ci-dessous on obtient de très bons résultats.

1852. Principe. — Oxyder le soufre par l'eau régale nitrique ; séparer le fer par précipitation au moyen d'un faible excès d'ammoniaque et dans la liqueur filtrée, dûment acidulée, doser l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum.

1853. Mode opératoire¹. — Dans une fiole conique ou en forme de poire on place 0^{gr},500 de pyrite pulvérisée aussi finement que possible et on la traite par 20 centimètres cubes d'une eau régale composée de 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant et 15 centimètres cubes d'acide nitrique, densité 1,4. Pour éviter les pertes par projections, on recouvre le ballon d'un entonnoir ou d'un verre de montre, Immédiatement l'attaque commence ; s'il n'en était pas ainsi on chauffe au bain-marie, mais aussitôt que le dégagement gazeux se manifeste, on enlève le récipient du bain-marie. Une fois l'attaque commencée, elle se poursuit d'une manière régulière et tranquille. De temps en temps, lorsque la réaction se ralentit on repose sur le bain-marie et finalement quand le dégagement gazeux est devenu très faible ou nul on chauffe au bain-marie bouillant jusqu'à ce que la désagrégation soit terminée, ce qui a lieu ordinairement au bout d'un quart d'heure. Dans le cas contraire, on ajoute encore un peu d'eau régale.

On verse le contenu du ballon dans une capsule en porcelaine, on évapore à sec, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique et on évapore à sec, opération que l'on répète jusqu'à ce qu'on ne perçoive plus trace de vapeurs nitreuses. Le résidu est repris par 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique et 100 centimètres cubes d'eau chaude. On jette sur un filtre et on lave complètement le résidu qui renferme, à côté de la silice et des silicates, également les sulfates plombique, barytique et calcique.

La liqueur filtrée et les eaux de lavage sont additionnées d'un très léger excès d'ammoniaque : on doit se garder d'en ajouter trop de peur

¹ Description donnée par M. Willenz.

de précipiter un sulfate basique de fer ; il faut que la liqueur sente franchement l'ammoniaque. On laisse reposer à une douce chaleur ; après dix minutes on décante la liqueur claire à travers un filtre, on lave un peu et on dissout le précipité d'hydrate ferrique dans très peu d'acide chlorhydrique, on reprécipite par l'ammoniaque et on jette sur un filtre assez grand, filtrant rapidement et s'appliquant exactement contre les parois de l'entonnoir. On lave avec de l'eau bouillante en ayant soin de lancer le jet de la pissette au milieu du précipité pour en mettre toute la masse en contact avec l'eau. En opérant de cette manière le lavage est terminé au bout d'une demi-heure environ, et il ne reste plus trace d'acide sulfurique dans le précipité. Dans tous les cas il faut s'assurer que le lavage est complet en traitant environ 1 centimètre cube des eaux de lavage par le chlorure de baryum qui ne doit point produire la moindre opalescence même au bout de quelques minutes.

Le filtrat et les eaux de lavage dont le volume ne doit pas dépasser 200 à 250 centimètres cubes (autrement il faut concentrer par évaporation) sont acidifiés par un très léger excès d'acide chlorhydrique, portés à l'ébullition, additionnés d'une solution bouillante de chlorure barytique.

En employant pour chaque décigramme de pyrite 5 centimètres cubes d'une solution de chlorure barytique au dixième, on évite d'en mettre un trop grand excès et, d'autre part, on en a assez pour précipiter tout l'acide sulfurique. On laisse reposer la liqueur pendant une demi-heure ; le précipité se dépose complètement et la liqueur surnageante est parfaitement limpide. On décante, on verse sur le précipité de l'eau bouillante, on décante de nouveau et on répète cette opération au moins trois fois, après quoi, on jette tout le précipité sur le filtre et on termine le lavage.

Le précipité de sulfate de baryte est séché, calciné à une température qui ne doit pas dépasser le rouge sombre. Le sulfate barytique ainsi obtenu doit être parfaitement blanc, pulvérulent.

1854. Remarque. — *Méthodes rapides.* — A. Pour gagner du temps, on peut faire la précipitation de l'acide sulfurique dans la liqueur ferrique obtenue après la séparation de la gangue par le filtre. Les résultats obtenus de cette manière sont moins précis, car, d'un côté, le précipité de sulfate de baryte formé au sein de la liqueur ferrique retient énergiquement de l'oxyde de fer, et, d'un autre côté, la précipitation du sulfate de baryte est moins nette.

Néanmoins, cette simplification (qui n'est autre chose que le procédé primitif de LUNGE) permet d'obtenir des résultats suffisamment précis pour les essais fréquents effectués à la mine ou à l'usine.

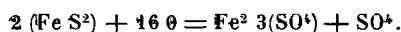
1855. — B. On peut opérer plus rapidement encore en dosant volumétriquement l'acide sulfurique dans la solution chlorhydrique ferrugineuse. Il suffit, pour cela, d'ajouter une solution titrée de chlorure de baryum jusqu'à précipitation complète de l'acide sulfurique.

Le procédé indiqué par WILDENSTEIN et employé (d'après Post) dans les usines et mines d'Allemagne, consiste à fondre, dans une petite capsule de fer, 0^{sr}.5 à 1 gramme de pyrite avec 5 ou 10 grammes du mélange de sels alcalins déjà signalés (méthode FRÉSENIUS). On reprend par l'eau, puis on acidule la solution et on la verse dans une cloche tubulée qui porte un petit filtre. On ajoute la solution titrée de chlorure de baryum et on prélève une petite quantité de liqueur filtrée. Quand celle-ci cesse de précipiter avec Ba Cl², l'opération est terminée. (Voir *Post*, p. 397-398.)

Observations sur le dosage du soufre dans les Pyrites et les Blendes,

par M. NOAILLON¹.

1856. Quand on attaque les pyrites par la voie humide en vue de doser le soufre, l'oxydation se produit suivant la formule ci-contre :



Il y a donc une partie de l'acide sulfurique qui reste libre et qui peut se dégager au cours de l'évaporation à sec au bain de sable. Pour éviter cette perte éventuelle il importe de mettre en présence de l'acide sulfurique formé un excès de base fixe. M. NOAILLON propose le mode opératoire suivant :

On pèse 1^{sr}.50 de pyrite porphyrisée, puis on l'attaque par 10 centimètres cubes d'une solution de chlorate de soude à 30 p. 100 et 10 centimètres cubes d'acide nitrique à 1,4.

En plongeant le ballon dans l'eau pour éviter l'échauffement, l'oxydation est complète en une demi-heure, sans séparation de soufre et presque sans dégagement gazeux.

On chasse l'acide nitrique par deux évaporations successives à 200°C, avec l'acide chlorhydrique, puis on reprend par une petite quantité d'acide chlorhydrique, on dilue et on précipite le fer par un excès d'ammoniaque.

Le liquide refroidi est amené au volume de 600 centimètres cubes ; puis on prélève, par filtration partielle, 200 centimètres cubes correspondant à 0^{sr}.500 de pyrite, on fait bouillir pour chasser l'excès d'ammoniaque, on acidifie et on précipite par le chlorure de baryum.

1857. *Nota.* — Dans la blende pure, l'oxydation se fait sans production d'acide sulfurique libre ; il n'y aurait donc pas de pertes à craindre, si les blendes ne renfermaient pas, le plus souvent, des pyrites de fer qui nécessitent l'emploi d'un excès de base. Il sera donc prudent de faire l'attaque comme ci-dessus.

¹ *Bulletin de l'Association des chimistes belges* (mars 1897) et *Revue de chimie analytique*, 20 mai 1897, p. 187.

B. — Dosage de la gangue.

1858. En appliquant la méthode de LUNGE primitive ou modifiée, on sépare par filtration le résidu insoluble dans l'eau régale.

1859. *Nota.* — Cette gangue est composée principalement de silice, de silicates insolubles et de sulfate de baryte.

Si l'on veut obtenir la silice pure, il suffit de fondre le résidu avec les carbonates alcalins, on reprend par l'eau ; on acidifie avec HCl et on évapore à sec pour insolubiliser la silice, qui est dosée par les procédés ordinaires. Dans la silice on recherchera le sulfate de baryte par fusion avec les carbonates alcalins et reprise par l'eau bouillante.

C. — Dosage du cuivre.

1860. *Procédé de Nahnsen* (modifié par l'auteur).

Suivant la teneur présumée de cuivre on opère sur 1^{er},200, 2^{er},400, 6 grammes, 12^{er},500 de pyrite en poudre fine.

Dans le dernier cas (12^{er},500) on introduit la matière dans un vase cylindrique de Bohême et on ajoute 10 centimètres cubes d'eau, puis 5 centimètres cubes d'acide sulfurique fort et enfin de l'acide nitrique versé peu à peu. On chauffe jusqu'à dissolution et production d'une bouillie épaisse. On reprend par l'eau bouillante et on fait tomber le tout dans un ballon de 250 centimètres cubes ; on parfait le volume et, par filtration partielle, on prélève 200 centimètres cubes de liqueur correspondant à 10 grammes de matière exempte de SiO² et de Pb.

On réduit le fer au minimum par l'acide sulfureux, on chasse l'excès de réactif, et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite tous les métaux des deux derniers groupes. Le précipité est filtré, lavé, calciné, redissous dans l'acide nitrique. Il suffit alors de doser le cuivre dans la solution nitrique, soit par l'électrolyse, soit par un procédé volumétrique, soit gravimétriquement, soit colorimétriquement si la proportion de cuivre est faible.

D. — Dosage de l'arsenic.

1861. On appliquera le procédé PATTINSON-CAMPREDON. A cet effet, dissoudre en l'oxydant 3 grammes de pyrite, au moyen de l'eau régale par exemple, et évaporer à sec ; reprendre par l'eau acidulée avec HCl, faire tomber le tout dans un ballon de 60 centimètres cubes et, par filtration partielle, prélever 50 centimètres cubes de liqueur correspon-

dant à 2^{gr},5 de matière. Continuer exactement comme s'il s'agissait d'un minerai de fer (voir § 1643).

1862. Nota. — *a.* Si la proportion d'arsenic est élevée, on pourra précipiter l'arséniate par la mixture magnésienne en liqueur ammoniacale.

1863. — *b.* Pour éviter la précipitation simultanée de l'antimoine, on pourra acidifier davantage avec HCl la liqueur ferreuse avant de précipiter par le sulfure de zinc.

1864. — *c.* Si la teneur de cuivre est importante, le précipité obtenu par le sulfure de zinc sera trop abondant, ce qui compliquera les opérations. Il est facile d'éliminer la majeure partie du cuivre en procédant à une précipitation préalable de la solution chlorhydrique par un excès d'ammoniaque. Le précipité ainsi formé contiendra la totalité de l'arsenic sous forme d'arséniate, tandis que le cuivre passera dans la liqueur.

On redissoudra le précipité d'oxydes et d'arséniate avec le moins possible d'acide chlorhydrique et on continuera comme ci-dessus.

1865. Remarque. — On peut également doser ou caractériser l'arsenic par l'un des procédés suivants, après élimination de la majeure partie du fer en partant de la liqueur ferrique chlorhydrique. Au moyen de l'acide sulfureux, on ramène au minimum la totalité du fer, puis on étend avec de l'eau bouillante et on chasse l'excès d'acide sulfureux. Il faut opérer en liqueur étendue et peu acide pour éviter de perdre l'arsenic par distillation.

On ajoute ensuite 5 centimètres cubes de perchlorure de fer (si l'on ne dispose pas de perchlorure de fer exempt d'As, on ajoute 5 centimètres cubes d'eau bromée qui oxydera une quantité suffisante de protoxyde de fer) et à la température de 70°, on précipite au moyen du carbonate de chaux précipité dont on ajoute un léger excès. De cette manière, on sépare la totalité de l'arsenic sous forme d'arséniate de fer, mélangé de peroxyde de fer. On filtre, pour séparer le dépôt brun, qui est lavé avec l'eau chaude. On le dissout sur le filtre (au moyen de quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique bouillant et au demi) et on reprécipite avec de l'ammoniaque en excès. On recueille le précipité brun floconneux qui est préparé pour le dosage de l'As.

1866. — *a.* Dissoudre dans 10 centimètres cubes HCl fort en recevant la dissolution dans un alambic de verre (fig. 138) ajouter 5 centimètres cubes de protochlorure de fer, 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort et distiller comme il a été déjà dit.

1867. — *b.* Dissoudre le précipité dans 10 centimètres cubes HCl fort et recevoir la liqueur dans un petit vase à précipité ; on ajoute 1 gramme d'acide citrique et un excès d'ammoniaque, qui ne doit pas produire de précipité, et ensuite 5 centimètres cubes de mixture magnésienne. Enfin, on verse encore un excès d'ammoniaque, on agite bien et on laisse déposer pendant douze à dix-huit heures le précipité d'arséniate ammoniacal-magnésien, etc. Si la pyrite contient du phosphore, celui-ci sera précipité avec l'arsenic.

1868. — c. Pour caractériser qualitativement l'arsenic, on pourra introduire le mélange d'arséniate et d'oxyde de fer dans un appareil de MAUSH ou autre produisant un courant d'H pur ; l'acide arsénique sera transformé en acide arsénieux et finalement en hydrogène arsénié que l'on caractérise en allumant l'hydrogène à l'extrémité d'un tube rétréci et en écrasant la flamme contre une plaque ou une capsule de porcelaine froide. On obtient, de la sorte, des taches d'arsenic d'autant plus intenses que la proportion d'acide arsénique ajouté était plus forte. Il est possible de préparer avec des quantités connues d'arsenic une gamme de taches à laquelle on compare celles que l'on obtient dans les essais réels.

Analyse complète des pyrites.

1869. On dosera généralement :

Silice ;

Fer ;

Soufre ;

Acide sulfurique ;

Cuivre ;

Zinc ;

Plomb ;

Chaux ;

Magnésie ;

Sulfate de baryte ;

Nickel cobalt ;

Argent et or.

1870. *Silice, sulfate de baryte.* — Attaquer 5 grammes de matière par l'eau régale fortement nitrique (50^{cc} AzO³H + 20^{cc} HCl), évaporer à sec. Reprendre par 20 centimètres cubes HCl + 100 centimètres cubes eau bouillante. Filtrer le résidu siliceux que l'on fond avec les carbonates alcalins pour doser SiO² + BaSO⁴, comme il a été dit plusieurs fois.

1871. *Fer.* — Le filtrat du résidu siliceux est reçu dans un ballon de 250 centimètres cubes et l'on parfait le volume après refroidissement. Prélever 100 centimètres cubes = 1 gramme, réduire le fer à chaud par le bisulfite, chasser SO² en excès, faire passer H²S pour précipiter le cuivre, l'antimoine, l'arsenic, etc. Filtrer les sulfures qui pourront servir au dosage de l'antimoine ou du cuivre.

Le filtrat est porté à l'ébullition pour chasser l'hydrogène sulfuré, peroxyder le fer par l'acide azotique ou l'eau oxygénée. Ajouter un excès d'ammoniaque pour précipiter l'hydrate ferrique que l'on recueille sur

filtre, lave, sèche, calcine et pèse. On le redissoudra dans l'acide chlorhydrique et titrera le fer par le permanganate de potassium ou mieux par le chlorure stanneux.

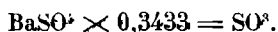
1872. Nota. — Quand la pyrite ne renferme que très peu d'impuretés (arsenic, cuivre), on pourra doser le fer plus simplement et plus exactement en opérant comme suit :

Griller 1 gramme de matière au rouge sombre, de manière à chasser la majeure partie du soufre et à convertir la pyrite en oxyde ferrique que l'on fait tomber dans un ballon de 1 litre, dissout par l'acide chlorhydrique et titre le fer dans la solution en opérant comme pour un minerai.

1873. Soufre. — Par la méthode LUNGE.

1874. Acide sulfurique. — Peser 2^{gr},500 de matière que l'on fait tomber dans un ballon jaugé de 250 centimètres cubes, ajouter 200 centimètres cubes d'eau bouillante et 2 à 3 gouttes d'acide chlorhydrique, agiter. Laisser refroidir, compléter à 250 centimètres cubes, filtrer sur filtre sec. Prélever 200 centimètres cubes = 2 grammes, porter à l'ébullition, ajouter un excès de chlorure de baryum.

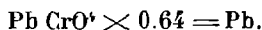
Recueillir le sulfate de baryte que l'on lave, sèche, calcine et pèse.



On transformera, par le calcul, SO^3 en S que l'on retranchera de la teneur totale trouvée par la méthode LUNGE.

1875. Plomb, cuivre, zinc, nickel, cobalt. — Attaquer 2 grammes de matière dans un vase de Bohême par l'eau régale très nitrique. Ajouter après attaque, 30 centimètres cubes de $\frac{\text{SO}^3\text{H}^2}{2}$, évaporer à fumées d'acide sulfurique. Laisser refroidir, ajouter 100 centimètres cubes d'eau. Chauffer pour dissoudre les sulfates solubles. Laisser refroidir, filtrer, laver à l'eau froide sulfurique.

Le plomb est avec le résidu siliceux sur le filtre à l'état de sulfate que l'on dissout dans l'acétate d'ammoniaque chaud. Précipiter le plomb à l'état de chromate.



Le filtrat du résidu siliceux et du sulfate de plomb, est neutralisé par l'ammoniaque, acidifié par HCl. Réduire le fer par le bisulfite, à chaud, chasser l'excès de SO^3 . Faire passer H^2S en liqueur suffisamment acide (10 p. 100 d'HCl). Recueillir le sulfure de cuivre mélangé de sulfure d'arsenic et de sulfure d'antimoine. Calciner, dissoudre le cuivre

dans l'acide azotique et titrer par l'hyposulfite de sodium en présence d'iodure de potassium.

Le filtrat est débarrassé d'H²S par ébullition prolongée, laisser refroidir, neutraliser par l'ammoniaque, ajouter 40 centimètres cubes d'acide acétique. Faire passer à *froid* un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le zinc, le nickel, le cobalt, avec très peu de fer. Laisser déposer, recueillir les sulfures que l'on sépare par HCl étendu ou de toute autre manière.

1876. Chaux, magnésie. — Prélever 100 centimètres cubes de la liqueur d'attaque pour résidu siliceux. Précipiter par l'ammoniaque et doser CaO et MgO dans le filtrat.

Recherche de l'or et de l'argent.

1877. 1° Par voie sèche. — Griller 100 grammes de matière dans un têt à rôtir suffisamment grand. Pour éviter que la pyrite ne colle au têt il est prudent d'ajouter 50 grammes de sable exempt de métaux précieux. Fondre le tout au creuset de terre après mélange avec les fondants habituels et 30 grammes de litharge. Recueillir le culot de plomb obtenu que l'on coupelle, peser le bouton renfermant Ag + Au.

Séparer les métaux précieux par l'acide azotique ou l'acide sulfurique qui dissolvent l'argent et laissent l'or.

1878. 2° Par voie humide. — Méthode plus sensible, car on peut opérer sur 500 grammes de matières que l'on traite comme suit d'après FRÉSÉNIUS.

1879. — Griller 500 grammes de pyrite. Epuiser par l'eau chaude et ajouter de l'acide chlorhydrique. S'il se forme AgCl on le recueille (a). Ensuite on fait digérer le résidu longtemps dans l'obscurité avec de l'eau de brome, on filtre dans l'obscurité et on évapore la dissolution jusqu'à 200 centimètres cubes, on ajoute Fe SO³ et on fait passer H²S. Laisser déposer vingt-quatre heures (b). Le résidu est traité par AzH³Cl pour dissoudre le bromure d'argent. On filtre dans un ballon; laver avec sel ammoniac et ajouter un peu de HgCl et AzH³O et enfin (AzH³)²S. On laisse déposer à chaud (c). Les précipités (a) (b) (c) sont grillés. On broie avec un peu de borax et on coupelle avec plomb; le bouton est pesé et traité pour or, etc.

1880. Remarque. — HAMPE a signalé l'existence de l'oxygène dans quelques pyrites du Hartz à des teneurs variant de 1,5 à 2 p. 100.

Pour doser l'oxygène on chauffe la pyrite dans un courant d'H, on retient le S dans une solution alcaline de Pb et on calcule l'O d'après la perte de poids.

Perte = Soufre + Oxygène. — On détermine la teneur de soufre enlevée et on trouve ainsi celle de l'oxygène.

Perte totale — S = oxygène.

1881. *Exemple d'analyse* (M. KRECHEL).

S	47,34
As	0,02
Cu	0,05
Fe	41,72
Gangue	10,79
H ² O	0,08
	100,00

Pyrites grillées ou résidus de pyrites.

1882. On peut attaquer et analyser ces matières de la même façon qu'un minerai de fer. Mais en raison de la faible teneur de certains éléments tels que Al²O³, Mn, CaO, MgO, Ph, etc., on se contente, généralement, d'une analyse moins complète. On opère comme suit :

1883. *Fer.* — Il est dosé en double en attaquant la matière, finement pulvérisée, par l'acide chlorhydrique fort et titrant par Sn Cl².

Comme les teneurs de fer varient de 60 à 68 p. 100, on opère sur 0^{gr},500.

1884. *Résidu siliceux insoluble, soufre.* — Dans une fiole-poire on attaque 2^{gr},500 de matière par l'eau régale (1 AzO³H + 3HCl) dont on prend 60 à 80 centimètres cubes ; on laisse au bain de sable la fiole couverte d'un entonnoir, jusqu'à ce que l'attaque soit terminée. A ce moment on retire l'entonnoir et on évapore à sec. On reprend par 10 centimètres cubes HCl fort, on étend et on filtre, lave, sèche, calcine et pèse le *résidu siliceux insoluble*. Dans la liqueur filtrée on dose le soufre par précipitation avec le chlorure de baryum comme on l'a déjà vu (§ 1363).

1885. *Phosphore, arsenic.* — Quand on veut rechercher ces éléments, on attaque 5 grammes de matière et on fait 500 centimètres cubes avec la liqueur dont on prélève 300 centimètres cubes, par filtration partielle, etc. comme pour les minerais.

1886. Cuivre. — On opère sur 2 grammes exactement comme pour les minerais.

Nota. — Les teneurs de soufre varient de 0,500 à 3,00 p. 100.

Les — de cuivre — 0,010 à 1,00 —

1887. Exemples d'analyse (L. CAMPREDON).

Résidu siliceux insoluble	2,16
Fer	64,00
Soufre	2,07
Cuivre	0,34
Humidité	7,85

CHAPITRE XII

MANGANÈSE

SOMMAIRE

Minerais. — Dosage du manganèse. — Analyse complète des minerais de manganèse.

1888. Dénomination des principaux minerais de manganèse.

1 ^o Oxydes anhydres et hydratés.	{	Protoxyde de manganèse (manganosite)	MnO
		Bioxyde (pyrolusite)	MnO ²
		Sesquioxyde (braunite)	Mn ² O ³
		Oxyde salin (haussmannite)	Mn ³ O ⁴
		Sesquioxyde hydraté (acerdèse)	Mn ² O ³ .H ² O
2 ^o Carbonates.		Manganèse carbonaté (Rhodochrosite)	MnCO ³

1889. *Dosage du manganèse.* — Ce métal peut être dosé de diverses façons savoir :

α Gravimétriquement, sous forme d'oxyde salin Mn³O⁴;

β. Volumétriquement, en oxydant le chlorure manganéux par le permanganate de potasse ;

γ. Colorimétriquement, en transformant le manganèse en acide permanganique violet.

1890. *Considérations générales.* — On emploie généralement la méthode gravimétrique, concurremment avec la méthode volumétrique pour les teneurs élevées. Avec des teneurs moyennes ou faibles les procédés volumétriques sont préférables et enfin pour les très petites quantités il faut recourir aux méthodes colorimétriques.

MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE

1891. *Principe.* — La solution chlorhydrique du minerai est neutralisée aussi exactement que possible par l'ammoniaque, et on y précipite

le fer, l'alumine et l'acide phosphorique à l'ébullition en présence d'un excès d'acétate d'ammoniaque légèrement acide.

Dans la liqueur filtrée on sépare le manganèse, par oxydation avec le brome et addition d'ammoniaque, sous forme de bioxyde qui est filtré calciné et pesé à l'état d'oxyde salin de manganèse. $Mn^3O^2 \times 0,72 = Mn$

1892. Mode opératoire. — Celui-ci varie quelque peu suivant la nature et la richesse des minerais traités.

1893. Pour les minerais de manganèse. — Opérer en double sur un gramme de minerai qui est traité à chaud, dans une capsule recouverte d'un entonnoir, par 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort. Avec les minerais peroxydés on observe un abondant dégagement de chlore et la liqueur devient noire; puis en continuant le chauffage, elle passe au jaune brun. On ajoute 5 centimètres cubes d'acide nitrique pour assurer la peroxydation complète du fer et on évapore à sec pour insolubiliser la silice; on humecte par quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort et on ajoute de l'eau chaude; la reprise se fait rapidement; on filtre sur un petit filtre sans cendres (et on reçoit la liqueur dans un ballon à fond plat de 1 litre) pour recueillir le *résidu insoluble* qui est lavé, séché, calciné et pesé. On le fond avec 5 ou 6 fois son poids de carbonate sodico-potassique dans une capsule de platine en observant la couleur de la masse refroidie. Si celle-ci est blanche ou seulement bleu verdâtre, elle ne contient que des traces insignifiantes de manganèse et on ne s'en préoccupe pas. Si au contraire elle est verdâtre et assez foncée, on reprend avec de l'eau, on détache de la capsule de platine et on fait tomber dans une capsule de porcelaine. On ajoute alors un excès d'acide chlorhydrique étendu¹ et on évapore à sec. On humecte avec de l'acide chlorhydrique, on reprend comme ci-dessus et on filtre et lave pour séparer la silice en recevant la liqueur dans le ballon qui contient le premier filtrat. Les liqueurs réunies dont le volume est porté à 500 centimètres cubes environ renferment la totalité du manganèse.

Si la dissolution présente une coloration jaune quelque peu foncée, indice de la présence d'une quantité sensible de fer, on procède à la neutralisation qui doit être faite avec le plus grand soin. A cet effet on ajoute peu à peu de l'ammoniaque jusqu'à ce que la liqueur prenne une teinte rouge et qu'il se forme quelques flocons difficilement solubles

¹ Éviter d'ajouter de l'acide chlorhydrique dans la capsule de platine, car il se produirait un dégagement de chlore capable de détériorer la platine.

par agitation, si l'on dépasse ce point, on acidifie avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique et on recommence la neutralisation avec de l'ammoniaque étendue d'eau (volume à volume)¹.

On ajoute alors environ 50 centimètres cubes d'acétate d'ammoniaque légèrement acide préparé en neutralisant jusqu'à réaction faiblement acide 20 centimètres cubes d'ammoniaque au demi.

On porte à l'ébullition que l'on maintient pendant dix minutes environ. Le fer, l'alumine et l'acide phosphorique se séparent sous forme de précipité rouge brun que l'on filtre à chaud. On lave à l'eau bouillante.

La liqueur contient tout le manganèse à l'exception de la portion qui a été retenue par le précipité. Celui-ci est desséché, calciné et dissous dans l'acide chlorhydrique. On y dose le manganèse par un procédé volumétrique et on tient compte de la quantité trouvée qui sera ajoutée à la partie principale existant dans la liqueur. Cette liqueur, environ 600 à 800 centimètres cubes, est mise à refroidir, puis on y ajoute peu à peu un excès de brome en agitant bien jusqu'à ce que la liqueur soit colorée en rouge et qu'il reste quelques globules de brome dans le fond du ballon. Alors, on ajoute avec précaution² un excès d'ammoniaque qui précipite l'oxyde de manganèse. On porte à l'ébullition que l'on maintient pendant quelque temps jusqu'à ce que le précipité, floconneux à l'origine, soit devenu grenu. On recueille le précipité sur un filtre de papier sans cendres³, on le lave bien à l'eau bouillante, on le dessèche et on le calcine au moufle. On obtient ainsi l'oxyde salin de manganèse. La liqueur filtrée dont on n'a pas à se préoccuper dans le cas présent renferme les terres alcalines, le zinc, le cuivre, le cobalt.

Il importe d'observer que si la masse alcaline résultant de la fusion

¹ Si la liqueur ne contenait que très peu de fer, il serait très difficile de reconnaître le moment précis de la neutralisation. Dans ce cas, l'on ajoute quelques centimètres cubes de perchlorure de fer exempt de manganèse et contenant environ 0^{es},200 de fer. Le perchlorure de fer exempt de manganèse est préparé en dissolvant un métal peu manganésé (fer de Suède par exemple) à 0,050 p. 100 de manganèse dans l'eau régale, évaporant à sec pour chasser l'acide azotique, reprenant par l'acide chlorhydrique et diluant. Pour 10 grammes dans 1 litre, 1 centimètre cube = 0,010.

Manganèse dont on peut tenir compte si on le juge nécessaire : 20 centimètres cubes = 0,200 Fer, contiennent 0,00625 Mn.

² Il se produit d'abondantes fumées blanches de bromhydrate d'ammoniaque et si l'on mettait beaucoup d'ammoniaque à la fois, la liqueur mousserait et pourrait sortir du ballon.

³ S'il restait dans le ballon une pellicule d'oxyde adhérent, on la dissoudrait avec le moins possible d'acide chlorhydrique fort, puis on ferait tomber en lavant dans un verre à pied. On précipite le manganèse en ajoutant quelques gouttes de brome et un excès d'ammoniaque ; en agitant bien, on obtient un précipité brun que l'on réunit à celui qui est déjà sur le filtre.

du résidu siliceux n'a pas été ajoutée à la liqueur principale, la liqueur contenant le manganèse ne renferme que de très faibles quantités de sels fixes puisque l'on a eu soin de n'ajouter pour la neutralisation et la précipitation que des sels ammoniacaux ; dans ce cas, on peut considérer le peroxyde de manganèse comme suffisamment pur.

Dans le cas contraire, c'est à-dire quand on a ajouté les sels alcalins provenant de la fusion, le précipité de peroxyde de manganèse en retient opiniâtement une partie que le lavage ne peut enlever. Dans ce cas, après filtration et lavage, on dissout le précipité sur filtre dans l'acide chlorhydrique étendu en recevant la liqueur dans le ballon où l'on a fait la précipitation de l'oxyde, on étend d'eau, on ajoute un peu de brome, un excès d'ammoniaque et on traite comme ci-dessus le précipité d'oxyde débarrassé de la totalité des sels alcalins qu'il retenait et qui sont restés dans la dissolution.

1894. Remarques. — I. Pour les minerais manganésifères, qui sont des minerais de fer contenant de 5 à 25 p. 100 de manganèse environ, le mode opératoire reste à peu près le même. On prend de 1 à 5 grammes de matière suivant la teneur présumée de manganèse. Il est inutile d'ajouter du perchlore de fer, la quantité de fer existant est largement suffisante.

1895. — II. Quand les minerais contiennent de la baryte, il est indispensable de la séparer avant la neutralisation ; ce que l'on fait en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique, portant à l'ébullition et filtrant pour séparer le sulfate de baryte.

Si l'on n'observait pas cette précaution, le précipité d'oxyde de manganèse entraînerait avec lui la baryte¹.

1896. — III. Les minerais de marais seront préalablement grillés avant de commencer l'attaque pour détruire la matière organique.

1897. — IV. Dans la liqueur légèrement acétique séparée par filtration du fer et du manganèse, on peut séparer le manganèse à l'état de sulfure. A cet effet on rend la liqueur légèrement ammoniacale et on ajoute un excès de sulfhydrate d'ammoniaque. On laisse déposer et on filtre le sulfure de manganèse qui est séché, calciné, pour le transformer en oxyde salin de manganèse qui est pesé. Ce mode de précipitation est défectueux quand le minerai contient du zinc, du nickel, du cobalt ou du cuivre, car ces métaux sont précipités comme sulfures avec le manganèse.

1898. — V. *Précipitation sous forme de phosphate ammoniaco-manganique.*

¹ Pareil fait nous est arrivé en faisant l'analyse d'un minerai de manganèse dans lequel nous avons négligé de séparer la baryte avant la neutralisation. L'analyse fermait beaucoup au-dessus de 100. Ce minerai contenait 41 p. 100 de baryte qui avait figuré deux fois : d'abord pour son compte et ensuite une seconde fois avec le manganèse pour $\frac{72}{100}$ de son poids réel.

— Quand le précipité de bioxyde de manganèse hydraté contient des alcalis, on peut séparer ces derniers en dissolvant l'oxyde sur filtre dans une solution saturée d'acide sulfureux à laquelle on ajoute un peu d'acide chlorhydrique; on fait tomber la liqueur dans une capsule; on fait bouillir pour chasser l'acide sulfureux, puis on ajoute du phosphate d'ammoniaque et ensuite de l'ammoniaque goutte à goutte. Il se forme du phosphate ammoniac-manganique qui est filtré à froid, lavé, séché, calciné et pesé. On obtient ainsi du pyrophosphate de manganèse.

Ce procédé présente plusieurs avantages notables.

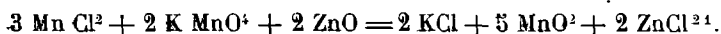
- a. Il permet d'opérer sur un petit volume de la liqueur;
- b. Le précipité étant grenu ne retient aucune trace d'alcalis fixes;
- c. Le multiplicateur est faible (0,3874), ce qui augmente la sensibilité de la méthode.

MÉTHODE VOLUMÉTRIQUE

1899. Nous l'employons indistinctement pour tous les dosages de manganèse au-dessus de 0,100 p. 100 de manganèse.

Principe. — Si dans une solution de chlorure de manganèse et de perchlorure de fer on ajoute un excès d'oxyde de zinc, le fer est précipité à l'état de peroxyde, tandis que le manganèse reste dans la dissolution sous forme de chlorure.

Par addition de permanganate de potasse à la liqueur ainsi neutralisée le manganèse du chlorure est précipité à l'état de peroxyde tandis que le permanganate est décoloré :

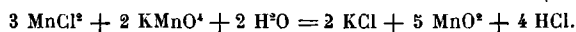


En ajoutant du caméléon titré jusqu'à coloration rouge persistante, on détermine la quantité de manganèse existant dans la solution soumise à l'analyse.

Il convient d'observer strictement les recommandations suivantes :

- a. Opérer en liqueur neutre, ce que l'on réalise par addition de l'excès d'oxyde de zinc précipité;
- b. Eviter la présence de toute trace de protochlorure de fer.
- c. Opérer à 80-90°C. Dans ces conditions, le précipité de peroxyde de fer et l'excès d'oxyde de zinc se déposent rapidement, ce qui permet d'apprécier la teinte de la liqueur surnageante et de saisir facilement la fin de la réaction.

¹ En l'absence de l'oxyde de zinc, la réaction se passe comme suit :



Il faut donc employer un excès d'oxyde de zinc pour saturer l'acide chlorhydrique formé qui entraverait la réaction.

1900. Mode opératoire. — On dissout 1 à 3 grammes de minerai, suivant la teneur présumée du manganèse, exactement comme il a été dit pour l'analyse gravimétrique. Il importe de s'assurer que tout le fer est parfaitement peroxydé, ce que l'on fait avec le ferricyanure comme il a déjà été dit (voir § 1312).

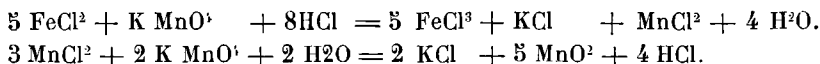
Comme le titre de la liqueur de permanganate ne dépasse guère 0,005 à 0,006, il est souvent indispensable et toujours utile d'opérer volumétriquement, c'est-à-dire que la dissolution du minerai, qui n'a pas besoin d'être filtrée, est ramenée à un volume déterminé; puis on prélève, au moyen de pipettes, des parties aliquotes sur lesquelles on opère. A moins que le minerai ne renferme du silicate de manganèse inattaquable par les acides.

1901. Exemple. — Minerai de manganèse à 50 p. 100. — Opérer sur 1 gr. Dissoudre, faire 250 centimètres cubes dont on prélève deux fois 100 centimètres cubes correspondant à 0^{sr},400 de minerai, soit 0^{sr}, 200 de manganèse qui exigeront pour un titre de 0,0055 $\frac{0,200}{0,0055} = 34$ centimètres cubes environ.

La liqueur prélevée est versée dans des ballons à fond plat de 1 litre, on ajoute 10 grammes d'oxyde de zinc précipité et environ 500 centimètres cubes d'eau distillée bouillante. On agite bien; l'oxyde de fer et l'excès d'oxyde de zinc se déposent rapidement. Dans cette liqueur on fait couler le permanganate qui est tout d'abord décomposé instantanément avec production d'une coloration brune; puis l'action est moins vive et finalement une ou deux gouttes de caméléon colorent la liqueur surnageante en rouge franc. A ce moment il suffit de lire le volume de la liqueur titrée employée et de multiplier par le titre pour obtenir la quantité de manganèse existant dans la partie de la liqueur employée.

La teinte rose persiste pendant assez longtemps (une demi-heure environ), puis elle s'éteint.

1902. Liqueurs titrées. — On emploie pour les minerais riches la même liqueur de permanganate que pour le dosage du fer. Si l'on compare les formules qui représentent la décomposition du permanganate par le protosel de fer et par le chlorure de manganèse, savoir :



on voit que : une molécule de permanganate oxyde une molécule et demie de manganèse et 5 molécules de fer.

C'est-à-dire que 1 de caméléon oxyde $55,2 \times 1,5 = 82,8$ Mn.

1 de caméléon oxyde $56 \times 5 = 280,00$ Fe.

Donc le titre de manganèse est les :

$$\frac{82,8}{280} = \frac{828}{2800} = \frac{414}{1400} = \frac{207}{700}$$

D'où titre fer $\times 0,295 =$ titre de manganèse.

Théoriquement il suffirait donc de multiplier le titre de permanganate (pour fer) par 0,295 pour obtenir le titre de la même liqueur pour manganèse.

Pratiquement, il n'en est pas tout à fait ainsi. En effet, les conditions dans lesquelles s'effectuent les deux réactions ne sont pas les mêmes et il en résulte que le titre du permanganate pour manganèse ne correspond pas exactement à titre fer $\times 0,295$.

Il importe d'insister sur ce point.

Prenons comme exemple une liqueur de permanganate de potasse dont le titre de fer = 0,01605.

Théoriquement son titre pour manganèse serait :

$$0,01605 \times 0,295 = 0,0473$$

Avec cette liqueur de permanganate, on a titré un ferromanganèse dont la teneur en manganèse, déterminée par les procédés gravimétriques, est 80,25 p. 100 de manganèse.

Opéré sur 0^{sr},250 de ferromanganèse; il a fallu 40^{cc},1 de permanganate de potasse, on calcule donc le manganèse comme suit.

$$\frac{40,1 \times 0,0473 \times 4}{100} = 75,86 \text{ p. 100 de manganèse au lieu de } 80,25.$$

Ce que voyant, on a déterminé directement le titre de permanganate en opérant sur une quantité connue de manganèse; comme il sera dit ci-dessous et on a obtenu pour le titre manganèse 1 centimètre cube = 0,050 de manganèse; de telle sorte que nous pouvons calculer comme suit la teneur de manganèse.

$\frac{40^{\text{cc}},1 \times 0,050 \times 4}{100} = 80,20$ p. 100, c'est-à-dire que la teneur ainsi obtenue concorde avec celle que fournissent les méthodes gravimétriques.

L'expérience ci-dessus a été répétée plusieurs fois et toujours nous avons reconnu que le titre calculé était sensiblement trop faible en opérant, bien entendu, dans les conditions que nous avons décrites.

Moyenne de vingt déterminations directes effectuées comme il va être dit : titre manganèse = titre fer $\times 0,3104$ au lieu de 0,295.

1903. Détermination directe du titre. — Pour déterminer directement le titre de la liqueur de permanganate, on emploie le permanganate cristallisé chimiquement pur que l'on peut se procurer assez facilement dans le commerce.

Ce produit contient 34,80 p. 100 de manganèse. On vérifie sa composition ou tout au moins sa teneur de manganèse en prenant 0^{gr},574 de ce permanganate (correspondant à 0,200 de manganèse) que l'on introduit dans un ballon de 1 litre, on décompose en ajoutant 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort. On chauffe, il se dégage du chlore, et en évaporant doucement à sec, on obtient un résidu rose composé de chlorure de manganèse mélangé à du chlorure de potassium. On reprend par l'eau et quelques gouttes d'acide, puis on étend avec 200 à 300 centimètres cubes d'eau et on précipite le manganèse en oxydant par le brome et ajoutant un excès d'ammoniaque. On recueille le bioxyde de manganèse qui est lavé, séché, calciné et pesé. Si le permanganate est pur et sec, on doit obtenir 0^{gr},276 d'oxyde salin¹. Pour la détermination directe du titre on opère en triple sur 0^{gr},574 de permanganate de potasse qui est décomposé comme il vient d'être dit. Les chlorures secs sont repris avec 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique dilué de son volume d'eau, puis on étend avec de l'eau bouillante à 500 ou 600 centimètres cubes; on ajoute 10 grammes d'oxyde de zinc précipité et on verse dans la liqueur du permanganate jusqu'à coloration rouge persistante. Le permanganate est décomposé et le bioxyde qui résulte de sa décomposition se dépose avec l'oxyde de zinc en laissant la liqueur bien limpide.

Pour le premier essai, on opère par tâtonnement en ajoutant chaque fois 1 centimètre cube ou 1/2 centimètre cube de façon à obtenir une liqueur franchement rouge. Pour les deux autres essais, on ajoute d'un seul coup presque tout le permanganate nécessaire, puis on achève en faisant couler le caméléon par deux gouttes à chaque fois. Après chaque addition, il faut agiter d'une façon uniforme². Quand le permanganate détermine la production d'une teinte nettement rouge, on cesse les additions. La température du liquide doit se maintenir à 80-90° C.

D'un autre côté, on fait un essai à blanc des réactifs, c'est-à-dire

¹ M. GHILAIN, chef du laboratoire de la société Cokerill à Seraing, qui a publié sur cette question une note très complète, préfère préparer une dissolution de Mn Cl² en partant de l'oxyde salin de manganèse. Il ne cite pas la détermination du titre de Mn par le calcul en partant du titre de fer.

² Nous insistons tout particulièrement sur ce point, car, de l'uniformité de l'agitation dépend, en partie, l'exactitude des résultats obtenus.

10 centimètres cubes acide chlorhydrique au demi + 10 grammes d'oxyde de zinc + 500 ou 600 centimètres cubes d'eau bouillante. On ajoute du caméléon pour arriver à la teinte rose franche. Il faut généralement 1/10 de centimètre cube pour cela. Dans tous les essais de titrage on retranche cette constante de 0,1.

1904. Exemple. — Opéré le titrage avec 3 fois 0^{sr},200 de manganèse.

Premier essai. — 37 centimètres cubes de caméléon ne colorent pas, 38 donnent une teinte rouge foncé.

Deuxième essai. — 37,5 teinte nettement rose.

Troisième essai. — 37,5 teinte nettement rose.

On retranche la constante 0,1 ou 37,5 — 0,1 = 37,4 d'où

$$\text{titre} = \frac{0,200}{37,4} = 0,00534$$

Le titre pour fer du même permanganate était 0,0166. Le titre théorique pour le manganèse aurait donc été :

$$0,0166 \times 0,295 = 0,0048$$

1905. Nota. — En faisant la détermination du titre comme il vient d'être dit, on opère en l'absence du fer, tandis que dans les essais réels de titrage le fer est toujours présent en proportion plus ou moins importante. Pour étudier l'influence de la présence du fer nous avons pris le titre avec la même liqueur de permanganate que ci-dessus en prenant :

1° 0^{sr},574 permanganate + 0^{sr},100 peroxyde de fer exempt de manganèse.
2° 0^{sr},574 — + 0^{sr},800 — — —

Nous avons reconnu qu'il fallait exactement 37^{cc},5 de liqueur de permanganate pour produire la teinte rose. On remarquera que les quantités de fer ajoutées dans ces essais sont à peu près celles qui existent dans les minerais de manganèse et les spiegels. La présence du fer n'a exercé aucune influence.

1906. Conclusion. — Déterminer directement le titre du caméléon en partant du permanganate pur et sec.

1907. Remarques. — I. La mise en œuvre de cette méthode n'exige aucun appareil spécial, on utilisera la burette à permanganate décrite à propos du dosage du fer.

1908. — II. Il importe de faire pour chaque lot d'oxyde de zinc précipité¹ et pour chaque tourie d'acide chlorhydrique que l'on reçoit quelques essais

¹ Il est indispensable d'employer de l'oxyde de zinc précipité, car le blanc de zinc ordinaire obtenu par volatilisation et oxydation du zinc contient des corps réducteurs qui agissent sur le caméléon dans les conditions où l'on fait le titrage.

à blanc pour déterminer l'action des réactifs dans les conditions de l'opération. On note la constante provenant des réactifs eux-mêmes et on la retranche du volume après chaque titrage.

1909. — III. L'exactitude de cette méthode a été éprouvée comparativement avec les méthodes gravimétriques¹; la concordance est parfaite pour toutes les teneurs depuis 0,100 jusqu'à 80 p. 100 de manganèse. Son application est rapide. En opérant sur un minerai dont le manganèse se dissout complètement dans l'acide chlorhydrique, on peut obtenir un dosage du manganèse dans quinze à vingt minutes.

1910. — IV. Pour les minerais dont la teneur de manganèse est inférieure à 3 p. 100 nous employons uniquement la méthode volumétrique.

Pour les minerais à teneur plus élevée nous dosons le manganèse gravimétriquement en double et volumétriquement en double aussi.

On prend la moyenne des résultats fournis par les deux méthodes. Les écarts obtenus ne dépassent pas 0,30 p. 100.

1911. — V. Pour les teneurs de manganèse inférieures à 1 p. 100, il est bon de dédoubler la liqueur de permanganate en la diluant avec son volume d'eau; on divise aussi le titre par deux.

1912. — VI. Pour les minerais dont la teneur de manganèse est plus petite que 0,1 p. 100 le dosage de ce métal ne présente pas un très grand intérêt. Dans ce cas, on peut appliquer les méthodes colorimétriques dont il sera question à propos des fers.

1913. — VII. AUTRES MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES. — *Méthode Ford-Williams.* — Oxydation du manganèse en liqueur azotique par le chlorate de potasse. Séparation du bioxyde de manganèse qui est dissous dans du sulfate de fer acidifié avec l'acide sulfurique (liqueur de MOHR). On détermine la proportion de fer peroxydé par l'oxygène du bioxyde.

Méthode Pattinson. — Le bioxyde est précipité en liqueur chlorhydrique neutralisée avec carbonate de chaux, par addition d'hypochlorite de chaux. On filtre et on traite par la liqueur de MOHR comme pour le procédé précédent.

Méthode Carnot. — Voir dosage Mn dans les aciers (§ 1555).

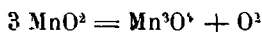
Analyse complète des minerais manganésifères et des minerais de manganèse.

1914. La marche à suivre pour l'analyse complète de ces minerais se rapproche beaucoup de celle qui a été indiquée pour l'analyse centésimale des minerais de fer *impurs*.

¹ Dans de nombreux dosages effectués contradictoirement avec les analystes les plus habiles tels que MM. PATTINSON, de Newcastle, et de MIDLESBOROUGH, nous avons toujours obtenu des résultats qui concordaient à 0,25 p. 100 près.

Il y a lieu, cependant, de tenir compte des observations suivantes.

1915. a. La perte par grillage, pour les minerais qui contiennent du bioxyde de manganèse, est parfois très élevée, car elle représente la somme des teneurs de l'eau combinée, des matières organiques, de l'acide carbonique et de l'oxygène dégagé par le bioxyde qui se transforme en oxyde salin :



1916. b. Résidu siliceux et silice. — Avec les minerais riches et surtout pour ceux qui ont été grillés, il reste parfois dans le résidu siliceux du silicate de manganèse.

Quand à la silice, elle peut contenir du sulfate de baryte qu'il est important de rechercher comme il a été dit.

1917. c. Al^2O^3 , Fe, CaO, MgO, S, P₂, As. — Opérer comme pour les minerais de fer.

Nota. — Pour le dosage du fer, il ne faut pas négliger de griller au préalable le minerai afin de détruire la matière organique. Cette opération est grandement facilitée par le dégagement d'oxygène qui se produit quand on chauffe le minerai au rouge.

1918. d. BaO, Mn. — Les minerais de manganèse renferment presque toujours de la baryte que l'on dose, en la précipitant par l'acide sulfurique, sous forme de sulfate de baryte.

Dans la liqueur filtrée on peut déterminer gravimétriquement le manganèse.

Pour les minerais riches nous dosons le manganèse par deux procédés différents et en double pour chacun de ces procédés; savoir :

Gravimétriquement (voir § 1891 et suivants);

Volumétriquement (voir § 1899 et suivants).

Dans les nombreux essais comparatifs que nous avons eu l'occasion de faire, on n'a jamais observé d'écart supérieur à 0,50 p. 100 entre les résultats fournis par chacun de ces procédés. On prend la moyenne des quatre résultats obtenus.

1919. Remarque. — I. Tous les autres éléments étrangers : cuivre, zinc, etc., sont dosés comme dans le cas de minerais de fer impurs.

1920. Exemples d'analyses.

Minerais manganésifères et minerais de manganèse.

	CARBONATE GRILLÉ de Saint-Girons Ariège (L. Campredon).	GARTHAGÈNE ¹ L. Campredon .	CAUCASE (L. Campredon .
Perte par grillage.	1,50	16,10	13,20
SiO ²	8,20	8,00	9,70
Al ² O ³	4,00	1,30	2,70
Fe ² O ³	3,80 (Fe=2,67)	33,54 (Fe=23,46)	1,70 (Fe=1,20)
Mn ² O ⁴	72,90 (Mn=52,53)	28,85 (Mn=21,90)	69,00 (Mn=50,00)
CaO.	7,20	8,20	1,50
MgO.	2,50	0,85	0,63
Soufre.	Traces.	Traces.	Traces.
Ph ² O ⁵	0,10 (Ph = 0,045)	0,06 (Ph = 0,027)	0,40 (Ph = 0,173)
CuO.		Traces.	Traces non dosé)
As ² O ⁵	Faibles traces non dosées.	non dosées.	0,09 (As = 0,09
ZnO		2,00	»
BaO.		0,91	0,85
	100,20	99,81	99,77
Humidité	0,75	8,20	8,50

¹ Analyse de M. Pattinson sur échantillon prélevé contradictoirement : SiO² 7,75; Fe 24,15; Mn 21,90.

Dosage du manganèse existant sous les deux états d'oxydation.

1921. Pour les besoins de la métallurgie le dosage du manganèse total suffit généralement. Cependant si l'on tient à connaître les proportions respectives de manganèse existant sous forme de protoxyde et de bioxyde, on peut opérer comme suit :

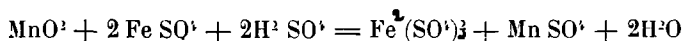
1922. *Principe.* — Doser le manganèse total comme il vient d'être dit : gravimétriquement ou volumétriquement, puis dans une prise distincte on dose le manganèse existant à l'état de bioxyde en se basant :

1923. *A.* Sur la quantité de protosel de fer peroxydée par l'oxygène disponible;

1924. *B.* Sur la quantité de chlore mis en liberté par l'action des minerais sur l'acide chlorhydrique. Si de la teneur de manganèse total on retranche celle du manganèse existant à l'état de bioxyde, on obtient

par différence le manganèse qui se trouve dans le minerai sous forme de protoxyde.

1925. A. La première méthode est de beaucoup la plus simple. On prend une quantité connue de fil de clavecin décapé (1 gramme par exemple) et on dissout dans un ballon au moyen de 100 centimètres cubes d'acide sulfurique au cinquième. D'un autre côté, on porphyrise 1 gramme de minerai que l'on fait tomber dans le ballon quand le fer est complètement dissous. On agite doucement et on chauffe. Le bioxyde de manganèse agit sur le protosel de fer.



Quand la dissolution du minerai paraît complète et que le résidu siliceux est blanc, on étend avec de l'eau et on détermine au moyen de la liqueur de permanganate, la quantité de sel de protoxyde de fer non peroxydé. La différence entre le fer total et le fer non peroxydé représente le fer peroxydé par l'oxygène disponible du minerai.

87 parties de Mn O^2 oxydent 112 parties de fer

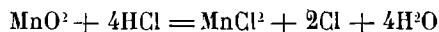
1 — — 1,287 Fe

Donc 1 de fer correspond à 0,7768 MnO^2

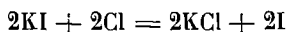
— — 0,4941 Mn.

1926. — B. On opère sur une petite quantité de matière très fine (sur 0^{sr},250 pour les minerais riches) que l'on introduit dans l'alambic A (fig. 153), puis au moyen du réservoir à robinet, on fait couler dans l'alambic 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort. On met l'alambic en communication par la branche latérale avec un tube¹ à boules de WILL et WARENTRAPP contenant 50 centimètres cubes de solution d'iodure de potassium à 10 p, 100. On place le condenseur dans une capsule remplie d'eau pour éviter une trop grande élévation de température.

L'acide chlorhydrique agissant sur le bioxyde de manganèse produit du chlore par la réaction bien connue :



Le chlore qui se dégage agit sur l'iodure de potassium et met en liberté de l'iode.



L'iode se dissout dans l'excès d'iodure de potassium.

Quand l'attaque est terminée, on chasse le chlore qui aurait pu rester

¹ Le tube WILL et WARRENTRAPP est rodé à l'émeri sur la tubulure de l'alambic.

en faisant couler dans l'alambic, au moyen du réservoir à robinet, une solution de 1 gramme de bicarbonate de soude dans 10 centimètres cubes d'eau. L'acide carbonique ainsi dégagé balaye le chlore et l'oblige à passer dans la solution d'iodure.

On détache le tube à boules, on verse son contenu dans un vase à pré-

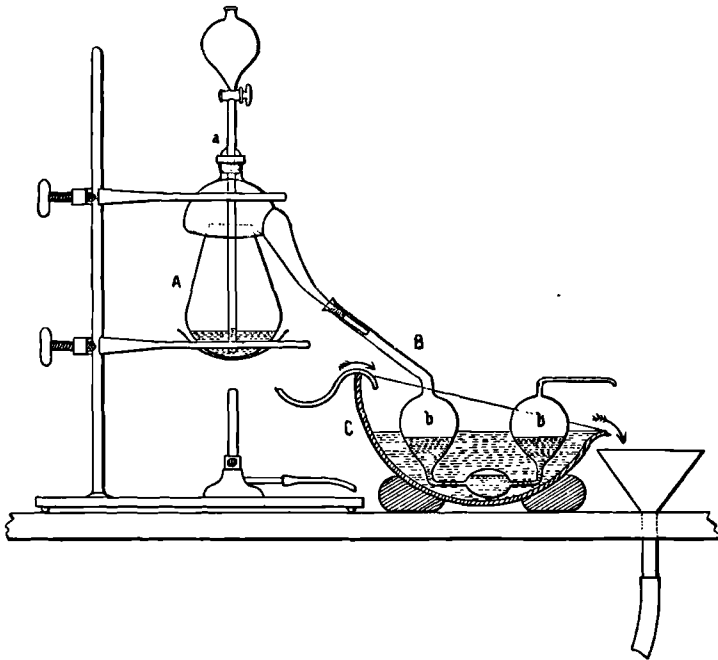


Fig. 153. — Appareil pour le dosage du bioxyde de manganèse dans les minerais de manganèse.

Environ 1/9 grandeur.

cipité, on lave bien, on étend à 200 centimètres cubes environ avec de l'eau et on détermine la quantité d'iode au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de soude comme il a été dit avec tous les détails nécessaires à propos du dosage du soufre (voir § 1575).

1 d'iode correspond à 0,342 de MnO^2

1 — 0,216 de Mn.

1927. Nota. — Dans l'appareil dont nous proposons l'emploi, on évite le contact du chlore gazeux et du liège ou du caoutchouc.

1928. Remarque. — La présence de matières organiques ou d'oxyde ferreux dans le minéral de manganèse fausse la détermination de la teneur de l'oxygène disponible. Dans ces conditions, il est impossible d'obtenir des résultats précis.

**Dosage du bioxyde de manganèse dans un minerai
de manganèse.**

(Méthode Will-Fresenius, modifiée par Mohr).

1929. Peser 2 grammes de minerai porphyrisé et les introduire dans le ballon de l'appareil Moride et Bobierre (fig. 154), renfermant déjà 5 à 10 centimètres cubes d'eau distillée.

Remplir le tube *c* avec de l'acide sulfurique au demi (se servir de $\frac{\text{SO}^3\text{H}^2}{2}$ afin d'éviter un échauffement trop brusque), le tube *b* renferme de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré. Boucher les tubes, mettre en place et peser.

Ouvrir *b*, faire écouler l'acide sulfurique contenu en *c* et aspirer par *b* afin de produire un courant d'air très lent qui entraîne l'acide carbonique.

Peser, la différence de poids donne CO^2 des carbonates que pouvait contenir le minerai

Ajouter 4 grammes, exactement pesés, d'acide oxalique, refermer l'appareil, enlever le bouchon qui ferme *b*. Laisser attaquer à froid, chauffer à la fin de l'opération vers 80°C sans arriver à l'ébullition, car l'acide sulfurique pourrait décomposer l'acide oxalique.

Lorsqu'il ne se dégage plus d'acide carbonique, que le minerai est devenu rouge floconneux sans parties noires et lourdes, on chasse CO^2 en aspirant par *b* et ouvrant *c* afin de chasser tout l'acide carbonique.

Laisser refroidir et peser, la différence avec la pesée précédente multipliée par 0,9886 donne le bioxyde de manganèse contenu dans 2 grammes de minerai.

Il est bon de faire 2 opérations qui doivent donner des résultats identiques.

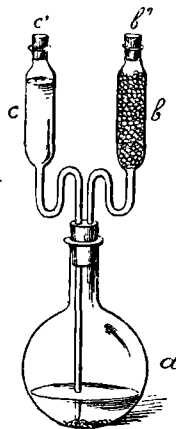


Fig. 154.

CHAPITRE XIII

MERCURE

SOMMAIRE

Minerais. — Nomenclature. — Essais et analyse des minerais : 1° par la voie sèche.
2° par la voie humide.

Examen du mercure métallique.

1930. Dosage du mercure. — Ce métal peut être dosé :

- α. Gravimétriquement, à l'état de mercure métallique ou de calomel ;
- β. Electrolytiquement ;
- γ. Volumétriquement par la méthode de PERSONNE, entre autres.

MINERAIS

1931. Le principal minerai de mercure est le *cinabre* ou sulfure de mercure. Matière rouge-vermillon. Densité = 8,10. Au chalumeau il se volatilise sans laisser de résidu. On peut signaler aussi le *mercure natif* en gouttelettes suintant du sulfure.

L'argental ou amalgame d'argent.

Le cuivre gris mercurifère, le calomel natif.

1932. Nota. — La proportion de cinabre dans les minerais exploités ne dépasse pas 15 p. 100. Souvent elle est inférieure à 10 p. 100.

A Idria la teneur moyenne est de 2 à 3 p. 100.

En Amérique on traite des minerais à 1 p. 100.

Essais et analyse des minerais.

1° Par la voie sèche.

1933. Plusieurs procédés sont employés pour déterminer, par la

voie sèche, la proportion de mercure que renferment les minerais. Nous citerons les suivants.

1934. A. Essai approximatif en grand. — On opère dans une cornue de fer ou dans une cornue de terre, en prenant 500 grammes ou 1 kilog. de minerai que l'on mélange bien avec moitié de son poids de limaille de fer.

Le col de la cornue est muni d'une allonge en verre soigneusement lutée et entourée d'un chiffon mouillé dont l'extrémité plonge dans une capsule remplie d'eau.

La cornue ainsi préparée est introduite dans un four convenable tel qu'un four à vent portatif et on distille au rouge jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de vapeurs. On recueille tout le mercure que l'on traite par l'eau bouillante pour le réunir en un globule unique qui est lavé, séché d'abord avec du papier à filtrer, puis on introduit le mercure dans un petit creuset de porcelaine taré, on le lave avec de l'alcool, ensuite avec de l'éther et finalement on le dessèche à l'étuve et on pèse.

Nota. — Cet essai n'étant qu'approximatif, il sera très prudent de faire plusieurs déterminations et de prendre la moyenne des résultats obtenus.

1935. B. Essai dans un tube de verre. — (Procédé de Rose, ERDMANN et MARCHAND).

1936. Principe. — Distiller le mercure en décomposant le minerai par la chaux dans un tube de combustion.

1937. Mode opératoire. — On prend un tube à combustion, fermé à un bout, tel que ceux que l'on emploie par le dosage de l'azote par le procédé de la chaux sodée. La longueur totale de ce tube est d'environ 50 centimètres. On y introduit successivement :

a. Une colonne de 60 millimètres environ d'oxalate de chaux capable de dégager de l'acide carbonique par le chauffage au rouge ;

b. Une colonne égale de chaux sodée ;

c. Le minerai intimement mélangé avec 10 grammes de chaux sodée et 5 grammes de limaille de fer.

d. La chaux vive qui a servi à nettoyer le mortier où l'on a mélangé le minerai et la chaux ;

e. Une colonne de 5 à 6 centimètres de chaux sodée ;

f. Un tampon lâche d'amiante.

Ceci fait, on étire le tube en une pointe recourbée à angle obtus (voir fig. 155). On frappe doucement le tube à plat sur une table pour former une petite galerie au-dessus de la matière, puis on dispose le tube sur une grille à analyse, en ayant soin de faire plonger l'extrémité de la pointe recourbée dans un gobelet contenant de l'eau distillée.

L'appareil étant ainsi préparé, on commence à chauffer le tube en *b*,

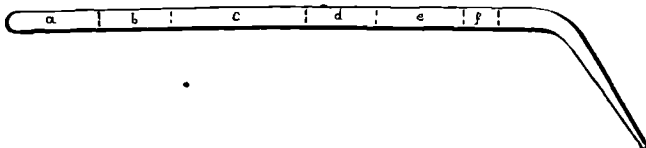


Fig. 155. — Tube à combustion pour le dosage du mercure par distillation.
Environ 16 grandeur.

puis on continue le chauffage en progressant suivant *c*, *d*, *e*. A la fin, on chauffe l'oxalate pour produire un dégagement de gaz carbonique destiné à chasser les dernières traces de vapeurs mercurielles.

Au moyen d'un jet d'eau de pissette on coupe le tube de verre chaud entre *f* et la partie effilée. On fait tomber les gouttelettes de mercure qui peuvent se trouver dans cette portion du tube et on les réunit aux globules qui se sont rassemblés dans le vase à précipité. On essaie de réunir tout le mercure en un globule unique au moyen de l'eau bouillante aiguillée d'acide chlorhydrique.

On dessèche le mercure comme en A et on le pèse.

Nota. — Pour les minerais riches on opérera sur 5 grammes.

C. Essai par la lame d'or. — (Méthode ESCHKA.)

1938. *Principe.* — Volatiliser le mercure que l'on retient avec une lame d'or.

1939. *Mode opératoire.* — Dans un creuset de porcelaine dont les bords supérieurs sont bien rodés on place :

5 grammes de matière pour les minerais dont Hg >	1	<	10
2	—	—	Hg > 10 < 30
1	—	—	Hg > 30

On mélange le minerai avec moitié de son poids de limaille de fer

pur exempte de graisse¹ et on couvre avec une couche bien uniforme d'environ 1 millimètre d'épaisseur de limaille ; puis on ferme le creuset avec un couvercle fait d'une feuille d'or emboutie (fig. 156). On prend le poids du couvercle.

La cuvette que forme le couvercle est remplie d'eau distillée.

On chauffe doucement le creuset pendant dix minutes avec une faible flamme qui vient lécher la partie inférieure du creuset. On chasse ainsi du minerai tout le mercure qu'il renferme et qui vient se condenser sur la feuille d'or.

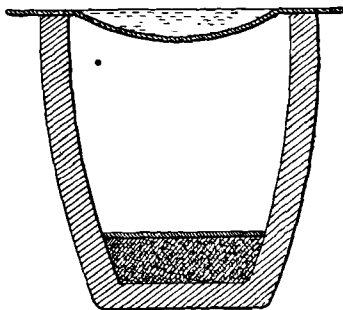


Fig. 156. — Creuset avec couvercle d'or pour le dosage du mercure.
Grandeur.

Le couvercle est retiré, lavé avec de l'alcool, puis avec de l'éther, séché sous l'exsiccateur et pesé de nouveau ; le gain de poids représente le mercure.

1940. *Nota.* — Pour peser le couvercle on le place sur un creuset de porcelaine léger et vide.

On nettoie le couvercle en volatilissant le mercure par la chaleur.

Les résultats obtenus sont un peu faibles ; mais ils sont bien suffisants pour un essai rapide.

2° Par la voie humide.

A. — DOSAGE DU MERCURE SEUL

1941. Le minerai est mis en solution au moyen de l'eau régale. Lorsque l'attaque est terminée on dilue avec de l'eau et on filtre pour séparer la gangue. Dans la liqueur filtrée on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. On précipite ainsi tous les métaux des 5^e et 6^e groupes. Le mélange des sulfures est traité par le sulfhydrate d'ammoniaque et on laisse digérer à une douce température afin de dissoudre les sulfures des métaux du 6^e groupe. On filtre et lave le sulfure de mercure mélangé éventuellement de sulfure de Pb, Cu, etc.

On traite le précipité par l'acide nitrique dilué et bouillant qui laisse insoluble le sulfure de mercure. S'il s'est formé du sulfate de plomb on

¹ Dans tous les dosages de mercure à l'état métallique, il faut éviter la présence des matières grasses qui empêcheraient la réunion des globules de mercure en un seul.

le dissout au moyen d'une solution d'acétate d'ammoniaque. Finalement, on obtient du sulfure de mercure pur¹ qui est dissous dans l'eau régale faiblement nitrique, puis on chauffe pour chasser l'excès d'acide nitrique.

Le mercure existant dans la solution chlorhydrique pourra être dosé de diverses façons.

1942. a. Gravimétriquement. — Ajouter à la solution mercurique un excès de chlorure stanneux en dissolution chlorhydrique et chauffer à l'ébullition jusqu'à ce que les gouttelettes de mercure résultant de la réduction du sel mercurique par le sel stanneux soient réunis en un seul globule qui est recueilli et pesé comme on l'a vu (§ 1934).

1943. b. Volumétriquement. — (Méthode de M. J.-B. HUNNAY.)

En principe, on rend très légèrement ammoniacale la solution de chlorure mercurique. Il se produit ainsi un précipité blanc qui est soluble dans le cyanure de potassium. Il suffit donc d'ajouter une liqueur titrée de cyanure de potassium jusqu'à éclaircissement parfait de la liqueur.

1944. Nota. — La liqueur de cyanure sera titrée au moyen d'une quantité connue de bichlorure de mercure, sel que l'on peut facilement obtenir à l'état de pureté.

1945. c. Electrolytiquement (suivant les indications contenues dans le paragraphe suivant).

DOSAGE ÉLECTROLYTIQUE DU MERCURE DANS LES MINÉRAIS²

1946. A Almaden, on dose le mercure par le procédé suivant dû à M. LUIS DE ESCOSURA :

On traite 0^{sr},500 de minerai par un mélange de 23 centimètres cubes d'eau et 10 à 15 centimètres cubes HCl. On chauffe légèrement dans une capsule de porcelaine et lorsque le liquide est sur le point de bouillir, on ajoute, par petites portions, de 0^{sr},500 à 1 gramme de chlorate de potasse en petits cristaux. Quand l'attaque est terminée, on dilue avec 50 centimètres cubes d'eau et on fait bouillir jusqu'à ce que

¹ On pourrait recueillir le sulfure sur un double filtre taré, dessécher à 100° C. et peser le sulfure : $\text{Hg. S} \times 0,862 = \text{Hg.}$

² D'après M. JAGNAUX.

l'on ne sente plus l'odeur du chlore. On ajoute alors 20 à 30 centimètres cubes d'une dissolution saturée de sulfite d'ammoniaque ; on fait bouillir encore quelques instants, en ayant soin de remplacer l'eau qui s'évapore, puis on laisse refroidir. Le sulfite d'ammoniaque précipite le sélénium et le tellure ; on laisse reposer une demi-heure, puis on filtre et on lave le résidu insoluble.

On doit avoir environ 200 centimètres cubes de liqueur dans laquelle on plonge les électrodes.

L'électrode positive est en platine.

L'électrode négative est en or.

Les deux électrodes sont suspendues verticalement dans la liqueur, Le courant est fourni par deux éléments BUNSEN. Au bout de vingt-quatre à trente heures, l'opération est terminée ; il ne reste plus qu'à peser la lame d'or dont l'augmentation de poids fait connaître la quantité de mercure contenue dans le minerai.

B. — ANALYSE COMPLÈTE DU CINABRE¹

1947. *a. Dosage du soufre.* — Attaquer 1 gramme de minerai par l'eau régale ; diluer avec de l'eau, séparer la gangue par filtration et précipiter l'acide sulfurique dans la liqueur filtrée, au moyen du chlorure de baryum. Recueillir et peser BaSO_4 .

1948. *b. Dosage de la gangue.* — Prendre de 1 à 5 grammes de minerai que l'on traite par l'eau régale, étendre, filtrer, calciner et peser.

1949. *c. Dosage du mercure.* — La dissolution par l'eau régale est évaporée à sec ; on mélange avec un grand excès de chaux et on distille, dans le tube à combustion par exemple. Le mercure séparé par distillation est séché avec les précautions indiquées et pesé.

1950. *d. Dosage du fer et du cuivre.* — Dissoudre 1 gramme de minerai dans l'eau régale, séparer la gangue. La liqueur filtrée est additionnée d'un excès d'ammoniaque, puis on y verse du sulfhydrate d'ammoniaque. On recueille les sulfures qui sont lavés, puis traités par l'acide nitrique dilué et bouillant qui dissout les sulfures de cuivre et de fer. Dans la solution nitrique on dose ces deux métaux par les procédés ordinaires : précipitation de Fe^{2+} par AzH_2 , etc.

¹ D'après MM. FREMY et TERRELL.

1951. *e. Dosage de l'arsenic.* — Cet élément se trouve dans la liqueur sulfhydrique de l'opération *d*; on acidifie cette liqueur et on sépare le sulfure d'arsenic mélangé de soufre. On dosera As par l'un des procédés indiqués déjà.

1952. *f. Matières bitumeuses,* dosées par différence.

1953. *Exemple d'analyse* (KLAPROTH).

Minerai d'Idria.

Mercure.	54,80
Soufre	8,20
Bitume et charbon.	6,80
Gangue.	30,00
Eau	3,20
	100,00

Examen du mercure métallique.

1954. *Essai qualitatif.* — Le mercure impur fait la *queue*, c'est-à-dire qu'au lieu de couler en gouttelettes rondes, chaque goutte s'allonge en arrière en forme de poire. Il laisse une trace sur le papier.

1955. *Nota.* — Les impuretés que le mercure contient le plus fréquemment sont le plomb, le cuivre, le fer et le zinc.

1956. *Essai quantitatif.* — Le savant professeur FRESSENIUS qui a étudié tout particulièrement cette question, reconnaît que la recherche quantitative des métaux étrangers que renferme le mercure est difficile en raison surtout du poids considérable de métal qu'il faut prendre pour cela. Il indique la méthode suivante :

A. Dans un grand ballon de verre, dissoudre 100 grammes de mercure avec l'acide AzO^3H pur et assez fort.

S'il y a un résidu on le filtrera et on le fondra au creuset de porcelaine avec un peu de carbonate de soude et de soufre; puis on reprendra par l'eau pour séparer le sulfure de plomb qui aurait pu se former. Quant à la solution alcaline elle est acidifiée avec HCl , on filtre sur un petit tampon d'amiante et on sèche et volatilise dans un courant de chlore pour séparer Sb, Sn et As. Il reste l'or que l'on caractérise.

Dans les chlorures volatilisés on dosera Sb, As et Sn¹.

B. La liqueur nitrique est évaporée avec 56 grammes d'acide sulfu-

¹ Il sera plus simple de conserver la solution alcaline pour la joindre à celle de même nature obtenue en (D).

rique additionné de 120 grammes d'eau. On chasse l'acide nitrique et on étend à 3 ou 4 litres dans un grand flacon de verre bouché à l'émeri : le mercure et les métaux existants sont répartis dans le sulfate basique insoluble qui se forme et dans le sulfate soluble.

C. On ajoute de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline, puis un excès de sulfure d'ammonium et on laisse digérer pendant vingt-quatre heures en agitant souvent.

Il doit rester un excès de sulfure d'ammonium. On filtre sur un grand filtre sans plis et on obtient :

Un précipité noir contenant les métaux des 3^e, 4^e et 5^e groupes ;

Une liqueur jaune contenant les métaux du 6^e groupe.

D. On acidifie avec HCl la solution des sulfures, on y ajoute le précipité analogue obtenu en A et on laisse digérer pendant deux ou trois jours. On siphonne le liquide clair qui contiendra les métaux des 1^{er} et 2^e groupes et on recueille le précipité formé surtout de soufre. Le précipité est lavé à l'eau, puis à l'alcool et enfin au sulfure de carbone pour éliminer la majeure partie du soufre.

Le résidu lavé doit être traité de nouveau par le sulfhydrate d'ammoniaque pour séparer toute trace de cuivre ou de mercure et dans la liqueur filtrée on dose *Sn*, *As*, *Sb* et *Au*, ainsi qu'on l'a dit en (A).

E. Le liquide acide (séparé en D) contient les métaux des 1^{er} et 2^e groupes, c'est-à-dire les terres alcalines.

F. Le gros précipité de sulfure de mercure, etc., auquel on ajoute le petit précipité de sulfure obtenu en A et en D, est jeté dans un ballon avec le moins d'eau possible. On ajoute 50 centimètres cubes d'acide nitrique de densité 1, 2 et 1 gramme environ d'oxalate d'ammoniaque, puis on chauffe pendant une heure à l'ébullition. On laisse déposer et on sépare la solution nitrique qui est évaporée presque à sec ; on étend avec de l'eau et on ajoute quelques gouttes de HCl pour séparer *Ag*.

On évapore la liqueur, séparée de AgCl ou restée claire, avec un excès de SO_4H_2 , puis on étend d'eau et on filtre *PbSO_4*.

On ajoute ensuite un peu d'acide chlorhydrique et on fait passer H_2S qui précipite *Cu*, *Bi*, *Cd*.

G. Dans la liqueur séparée par filtration du sulfure de cuivre, etc., on recherchera les métaux des 3^e et 4^e groupes.

H. Essai de volatilisation du sulfure de mercure. Il ne doit pas rester de résidu. S'il y en a un, on en fera l'étude.

I. Si en agitant le mercure avec l'acide chlorhydrique on obtient une liqueur contenant du mercure, c'est que le métal renfermait du bioxyde de mercure que l'on pourra doser d'après la quantité de Hg Cl formée.

ANNEXES

I. *Séparation de l'or, du platine et du mercure* (d'après M. TARUCI).

1957. Les sulfures de mercure, de platine et d'or sont dissous dans l'eau régale et le résidu d'évaporation est repris par l'eau, puis on ajoute de l'acide oxalique à cette solution aqueuse pour séparer l'or. On filtre, s'il est nécessaire, et dans le liquide filtré, faiblement acidulé par l'acide chlorhydrique, on fait tomber de la poudre de *magnésium métallique*. Si on observe la présence d'un précipité noir floconneux qui, après lavage, se trouve insoluble dans l'acide nitrique concentré et chaud, c'est preuve que l'on a affaire à du *platine* ; si, au contraire, il se dissout, c'est que l'on a un mélange de platine et de mercure ; si le précipité est gris au lieu d'être noir, on n'a affaire qu'à du mercure seulement.

II. *Méthode électrolytique rapide pour doser le mercure dans le cinabre riche*¹.

1958. Traiter 0^{gr},200 de cinabre dans une capsule de platine par 20 à 25 centimètres cubes de solution de sulfure de sodium (D = 1, 22). Diluer à 125 centimètres cubes et électrolyser à la température de 70° C. en employant un courant de 0,12 ampère. Dans aucun cas la durée de la précipitation n'a excédé trois heures.

Résultats obtenus :

A.	— 85,37	de mercure p. 100.
B.	— 85,29	— —
C.	— 85,40	— —

¹ Par MM. Egar F. Smith et Daniel Wallace, *Moniteur Scientifique du docteur Quesneville*, avril 1897, p. 341.

CHAPITRE XIV

NICKEL

SOMMAIRE

Minerais. — Nomenclature. — Analyse des minerais de nickel. — Arsénifère. — Hydrosilicate.

Nickel métallique. — Dosage des impuretés.

Produits intermédiaires. — Mattes.

Alliages. — Monnaie de nickel. — Maillechort.

MINERAIS

1959. Nomenclature. — Les deux minerais de nickel les plus importants sont :

La *nickeline* ou *kupfernickel* qui est un arsénifère de nickel contenant, à l'état de pureté. 45,02 p. 100 de nickel et 55,98 p. 100 d'arsenic.

La *garniérite* qui est un hydrosilicate de nickel et de magnésie, trouvée à la Nouvelle-Calédonie ; la teneur du nickel varie de 10 à 20 p. 100.

On peut citer aussi :

Le *nickel sulfuré* ou *pyrite capillaire* ou *millérite*, qui est un sulfure de nickel.

La *disomose* ou *nickel gris* qui est un arsénio-sulfure de nickel.

Les *pyrites* et les *schistes nickélifères*, etc.

1960. Dosage du nickel. — Ce métal est dosé :

α. Gravimétriquement sous forme de protoxyde.

β. Electrolytiquement.

γ. Volumétriquement, soit en décolorant la matière ammoniacale bleue par le cyanure de potassium, soit en précipitant le nickel sous forme de sesquioxyde dont on détermine l'oxygène disponible au moyen d'un sel ferreux et du caméléon.

A. — DOSAGE DU NICKEL SEUL.

1961. α . *Gravimétriquement*. — Le minerai est dissous dans l'acide chlorhydrique en ajoutant de l'acide nitrique en quantité suffisante pour oxyder les sulfures et arséniures. On étend avec de l'eau et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite tous les métaux des 5^e et 6^e groupes. On filtre pour séparer les sulfures et la gangue. La liqueur filtrée est évaporée à un petit volume ; on neutralise avec de l'hydrate de potasse et on continue exactement comme il a été dit pour le dosage du nickel dans les produits de la sidérurgie.

Finalement, on pèse de l'oxyde de nickel. $\text{NiO} \times 0,785 = \text{Ni}$.

1962. β . *Volumétriquement*. — Le minerai est dissous dans l'eau régale et on sépare de la solution le nickel et le cobalt par la méthode analytique générale. On opère alors de la manière suivante d'après les indications de M. GOUTAL.

La dissolution chlorhydrique des deux métaux est saturée par la potasse, additionnée de cyanure de potassium jusqu'à redissolution du précipité d'abord formé ; l'action du brome en liqueur fortement alcaline détermine alors la précipitation du nickel seul à l'état de sesquioxyde, tandis que le cobalt reste dissout à l'état de cobaltocyanure.

Le sesquioxyde de nickel est bien lavé et on dose volumétriquement le nickel. A cet effet, on fait passer le précipité dans une fiole ; on y verse alors une quantité connue de solution titrée d'iodure de potassium puis un peu d'acide sulfurique dilué et on laisse la dissolution s'achever à froid. Dès que le précipité a disparu, on dose l'iode libre au moyen d'une solution déci-normale d'hyposulfite versée jusqu'à décoloration presque complète de la liqueur. Lorsque la teinte de celle-ci est jaune paille, on y verse 1 centimètre cube d'empois d'amidon et on continue l'addition de l'hyposulfite jusqu'à décoloration complète.

Il est évident que l'on pourrait employer, à la place de l'iodure, du sulfate ferreux ou de l'acide oxalique. Essais de contrôle.

	Quantités de métaux soumis à l'analyse.	Quantités de nickel retrouvées.
1 ^{er} essai	{ Ni. 0 ^{gr} ,050. CO. 0 ,250. }	0,0510
2 ^d essai	{ Ni. 0 ,400. CO. 0 ,200. }	0,0995
3 ^e essai	{ Ni. 0 ,450. CO. 0 ,150. }	0,1510

	Quantités de métaux soumis à l'analyse.	Quantités de nickel retrouvées.
4 ^e essai	{ Ni. 0 ,200 } { CO. 0 ,100 }	0,2015
5 ^e essai	{ Ni. 0 ,250 } { CO. 0 ,050 }	0,2485

1963. Remarques. — I. On pourra également employer la méthode de M. MOORE (action du cyanure de potassium sur la dissolution ammoniacale de nickel) en préparant la liqueur de la manière suivante. Le minerai sera traité par l'eau régale. Étendre avec de l'eau, faire passer un courant de H²S et filtrer pour séparer la gangue et les sulfures des métaux des cinquième et sixième groupes. La liqueur filtrée est évaporée et on applique la méthode des acétates en présence d'un grand excès de phosphate de sodium. La liqueur acétique contient Mn + Zn + Ni + Co ; on en prend une partie aliquote et on la rend ammoniacale pour précipiter le phosphate de manganèse. La solution retient Zn + Ni + Co. On acidifie très légèrement par l'acide chlorhydrique et on ajoute un excès d'hyposulfate de soude (10 grammes), puis on fait passer H²S qui précipite le zinc à l'état de sulfure en laissant Co + Ni dans la liqueur. Ces derniers métaux seront séparés par les procédés indiqués déjà et on conduira l'opération de manière à obtenir une solution de nickel légèrement ammoniacale.

Il est évident que si le minerai essayé ne contient ni manganèse, ni zinc, ni cobalt, le mode opératoire sera beaucoup simplifié.

1964. — II. D'après M. DONATH, on peut doser le nickel et le cobalt dans la même solution en utilisant l'action oxydante des sesquioxydes. A cet effet on partage la solution en deux portions égales :

Dans l'une on dose le *nickel* et le *cobalt* par précipitation au moyen du brome en liqueur potassique et titrage avec l'iodure de potassium, le sulfate ferreux ou l'acide oxalique.

Dans l'autre on oxyde par l'iode qui précipite le *cobalt* seul à l'état de sesquioxyde. Ce dernier est traité comme ci-dessus. Connaissant d'un côté Ni + Co et d'autre part Co seul, on déterminera Ni par différence.

1965. — γ . *Electrolytiquement.* — Le nickel, séparé de tous les autres corps, sera mis en solution sulfurique. Celle-ci est alors rendue ammoniacale et placée dans le creuset de l'appareil électrolytique de M. RICHÉ (fig. 70), le cône de platine servant d'électrode négative. On fait passer un courant de 4 volts et 1 à 3 ampères (2 éléments Bunsen montés en tension). Il suffit de quelques heures pour précipiter complètement le nickel. La liqueur est décolorée ; on s'assure qu'elle ne renferme plus de nickel en prélevant quelques gouttes qui sont mises au contact de 1 goutte de sulfure d'ammonium. Il ne doit pas se produire de coloration brune. Retirer le cône qui est lavé, séché et pesé.

1966. **Remarque.** — M. HALPHEN, dans son intéressant ouvrage¹, où la description des méthodes électrolytiques tient une grande place, indique un procédé entièrement électrolytique pour séparer du nickel : le cuivre, l'argent et le zinc précipités en même temps. (Voir p. 192 à 194.)

B. — ANALYSE COMPLÈTE DES MINÉRAIS DE NICKEL

1967. **Avant-propos.** Au point de vue analytique, les minerais de nickel peuvent être divisés en deux catégories.

1° Les minerais arséniés, sulfurés ou arsénio-sulfurés.

Exemple. — La nickéline.

2° Les minerais oxydés et silicatés dont le type est la *garniérite*.

Nous donnerons une méthode de dosage pour chaque classe de minerais.

1° Nickéline ou kupfernickel.

1968. Méthode étudiée par M. G. DÉCOUPY. Nous y avons apporté quelques modifications.

La matière est traitée par l'acide azotique qui dissout la totalité du nickel.

Après attaque, on ajoute un peu d'eau, on filtre et on lave.

1° On obtient ainsi un résidu siliceux R et une liqueur filtrée F. On fond le résidu R, après calcination et pesée, avec du carbonate de soude; on continue sur cette matière comme pour l'analyse d'une terre en dosant successivement SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO, et MgO.

2° Dans la liqueur F dont on a séparé le résidu insoluble, on ajoute de l'acide sulfurique, on évapore jusqu'à fumées blanches pour enlever tout l'acide azotique. On reprend par l'eau et l'alcool, on sépare PbSO_4 .

Dans la liqueur filtrée on fait passer un courant de H_2S qui précipite tous les métaux des 5° et 6° groupes, on filtre et lave; on sépare As par le sulfure de sodium, il reste Cu que l'on peut redissoudre dans $\text{Az O}^3\text{H}$ et doser colorimétriquement. La liqueur séparée des sulfures précipitables par H_2S en solution acide est privée d'hydrogène sulfuré par l'ébullition. On peroxyde ensuite par $\text{Az O}^3\text{H}$, on précipite Fe^{2+} par la méthode des acétates. On filtre, on précipite le nickel à l'ébullition par une quantité suffisante de potasse, on laisse refroidir complètement. On filtre et on lave bien le précipité. Le zinc est passé dans la liqueur, on l'y précipite en acidifiant celle-ci avec de l'acide acétique et faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré. On s'assure que NiO ne contient

¹ *La pratique des essais commerciaux. Matières minérales.*

pas de zinc en redissolvant dans l'acide chlorhydrique, neutralisant avec du carbonate de soude et ajoutant 10 grammes d'hyposulfate de soude et faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur. S'il existe du Zn, il se sépare sous forme de ZnS.

1969. *Nota.* — Si le minerai contient du manganèse et du cobalt ces métaux seront pesés sous forme d'oxydes avec l'oxyde de nickel. Le cas échéant on les séparerait par les procédés ordinaires.

1970. *Dosage de l'arsenic.* — Attaquer 2 grammes de minerai par l'acide azotique, ajouter, 40 centimètres cubes de $\frac{\text{SO}^2\text{H}^2}{2}$. Evaporer à fumées d'acide sulfurique. Reprendre par l'eau. Faire 100 centimètres cubes, filtrer. Prélever 50 centimètres cubes = 1 gramme de minerai ; ajouter 5 grammes d'acide citrique, rendre ammoniacal de manière à avoir 30 centimètres cubes d'ammoniaque libre en excès. Laisser refroidir le liquide qui s'est échauffé par la neutralisation. Additionner la liqueur froide de 15 centimètres cubes de mixture magnésienne, agiter, laisser déposer 12 heures. Filtrer l'arséniate ammoniaco-magnésien, laver à l'eau ammoniacale au 1/4, sécher, calciner en séparant le précipité du filtre, afin d'éviter toute réduction. Peser le pyroarséniate de magnésie. Calculer en arsenic.

$$\text{Mg}^2\text{As}^2\text{O}^7 \times 0,4841 = \text{As}.$$

1971. *Dosage du soufre.* — Opérer par fusion au peroxyde de sodium, dans une capsule de nickel, en suivant toutes les indications données au sujet du dosage du soufre dans les pyrites.

2° Garniérile.

1972. *Avant-propos.* — Ce minerai est attaquant par l'eau régale qui dissout complètement le nickel et le fer. Si l'on voulait faire une étude précise des silicates terreux que renferme la garniérile, il faudrait désagréger le résidu siliceux par fusion avec les carbonates alcalins ; mais généralement cela n'est pas nécessaire.

1973. *Marche de l'analyse.* — Attaquer 1 gramme de minerai, à une douce température, par 20 centimètres cubes d'eau régale en agitant fréquemment pour favoriser la dissolution ; lorsque celle-ci paraît accomplie, on évapore à sec, puis on reprend par l'acide chlorhydrique et on étend. On filtre pour séparer le *résidu insoluble*, en recevant la liqueur dans un vase à précipités.

On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter le *cuivre* que l'on recueille sur un filtre.

La liqueur filtrée est portée à l'ébullition pour chasser l'hydrogène sulfuré, puis additionnée de quelques gouttes d'acide nitrique pour peroxyder le fer. On neutralise la liqueur par l'ammoniaque et on applique la méthode des acétates pour séparer l'*oxyde de fer* et l'*alumine* qui sont calcinés et pesés. On dose ensuite le fer et on obtient Al_2O_3 par différence.

Dans la liqueur acétique, chauffée au voisinage de l'ébullition, faire passer H_2S qui précipite le nickel et le cobalt à l'état de sulfures. On reçoit le précipité noir sur un filtre et on procède à la séparation et au dosage du *nickel* et du *cobalt* par les procédés indiqués déjà.

La liqueur acétique sulfhydrique contient la chaux et la magnésie ; on la fait bouillir pour chasser l'hydrogène sulfuré ; puis on ajoute *dans la liqueur acétique* un excès d'oxalate d'ammoniaque pour précipiter la chaux. Le précipité d'oxalate de chaux est recueilli et lavé.

Il suffit de rendre ammoniacale la liqueur filtrée et d'y ajouter du phosphate d'ammoniaque pour précipiter la magnésie sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien qui est calciné et pesé à l'état de pyrophosphate ¹

1974. Exemples d'analyses (d'après M. JAGNAUX).

	I	II
Oxyde de nickel	10,16	22,22
— de cobalt	traces	traces
— de fer	9,00	5,00
— de cuivre	0,20	0,39
Silice	50,00	40,50
Magnésie	12,00	9,00
Alumine	2,00	1,05
Chaux	1,00	1,49
Eau combinée	15,60	20,32
	<u>99,96</u>	<u>99,97</u>

NICKEL MÉTALLIQUE

1975. Avant-propos. — Le nickel métallique retient toujours, en quantité plus ou moins importante, une partie des métaux qui l'ac-

¹ On pourrait également, surtout si l'on dispose d'une liqueur titrée d'acétate d'urane, titrer le phosphate. Le titre de la liqueur pour *phosphore* multiplié par 1,287 représente le titre de la même liqueur pour *magnésie*.

compagnent dans les minerais. Parmi les impuretés du nickel les plus importantes sont :

Le cuivre, le zinc, le plomb, le manganèse, le fer, le silicium, l'arsenic, le soufre, le carbone combiné et le carbone graphitique. Quant au nickel, on le dose directement ou par différence.

Nous relaterons ici les procédés analytiques à suivre pour la détermination de ces divers éléments ; la plupart de ces procédés sont tirés de l'ouvrage de M. HALPHEN.

1976. a. Dosage du cuivre. — On opère sur 10 grammes de métal que l'on dissout dans 25 centimètres cubes d'acide nitrique ; on ajoute 15 centimètres cubes d'acide sulfurique, on évapore doucement à sec, on reprend par l'eau et on filtre.

Dans la liqueur claire on sépare le cuivre par l'électrolyse au moyen d'un courant fourni par un élément BUNSEN.

Au bout de dix à douze heures tout le cuivre est déposé. On lave et sèche le cône, préalablement pesé avant le passage du courant, et on obtient ainsi le poids du cuivre.

1977. b. Dosage du zinc. — La liqueur dont on a séparé le cuivre par l'électrolyse est étendue à 500 centimètres cubes environ avec de l'eau ; on sature l'excès d'acide par le carbonate de soude, de manière à obtenir un léger précipité qui est redissous dans le moins possible d'acide chlorhydrique.

On ajoute alors 25 grammes d'hyposulfate de soude en solution et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le zinc à l'état de sulfure.

Si le précipité obtenu était coloré par suite de la présence d'une petite quantité de *sulfure d'étain* de *sulfure d'antimoine* ou de *sulfure d'arsenic*, on dissoudrait ces derniers dans un excès de sulfure d'ammonium et on les doserait dans la solution alcaline par les procédés ordinaires.

Quant au sulfure de zinc, il est filtré, lavé et calciné. On pèse l'oxyde de zinc. $ZnO \times 0,8026 = Zn$.

1978. c. Dosage du plomb. — On opère sur 10 grammes de métal que l'on dissout dans 30 centimètres cubes d'acide nitrique : on étend à 100 centimètres cubes avec de l'eau bouillante ; on filtre s'il y a lieu et on soumet à l'électrolyse avec un courant de 2 ampères en réunissant le cône de platine au pôle positif.

Le plomb et le manganèse sont précipités à l'état de peroxydes. On

retire rapidement le cône qui est lavé à l'alcool et séché. Peser et noter l'augmentation de poids. Puis on traite le cône par quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour dissoudre le dépôt; à la solution on ajoute 2 ou 3 gouttes d'acide sulfurique et on évapore presque à sec. On reprend par l'eau et on filtre, sur double filtre taré, lave, sèche et pèse le sulfate de plomb.

1979. *Nota.* — *a.* Sachant que le peroxyde de plomb contient 86,61 p. 100 de plomb, il est possible de calculer, d'après la teneur de métal trouvée, la quantité de peroxyde correspondant; il suffit de multiplier le poids de plomb par 1,154. Le produit obtenu représente PbO_2 ; on le retranche du poids total des oxydes déposés et la différence donne une idée approchée de la proportion de manganèse que contient le métal.

1980. *b.* On pourra électrolyser la solution en prenant le creuset comme électrode positive. Dans ce cas, il sera bien plus facile de dissoudre le peroxyde de plomb et de déterminer la précipitation du sulfate en opérant dans le creuset même.

1981. *d. Dosage du manganèse.* — Attaquer 10 grammes de métal par 30 centimètres cubes d'acide nitrique étendu, et filtrer s'il y a lieu. Dans la liqueur claire maintenue à l'ébullition on ajoute peu à peu de 5 à 10 grammes de chlorate de potasse et on évapore presque à sec. On rajoute 10 centimètres cubes d'acide nitrique et on étend à 100 centimètres cubes environ avec de l'eau bouillante. Le peroxyde de manganèse est précipité. Il suffit de le séparer par filtration sur un tampon d'amiante, puis on le redissout dans 5 à 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique au demi. On étend d'eau et on chauffe pour chasser le chlore. Il suffit alors d'ajouter 10 grammes d'oxyde de zinc précipité et de doser le manganèse par le caméléon, comme il a été dit à propos du minerai de manganèse (Voir § 1901).

1982. *e. Dosage du fer.* — La liqueur séparée du plomb et du manganèse par l'électrolyse est traitée par l'ammoniaque en léger excès qui précipite l'oxyde de fer. On fait bouillir et on filtre l'oxyde de fer. $Fe \cdot O \times 0,70 = Fe$.

1983. *f. Dosage du silicium.* — On attaque 20 grammes de métal par 80 centimètres cubes d'eau régale et on évapore en ajoutant de temps à autre de l'acide chlorhydrique; la matière desséchée au bain-marie à 100° C. est reprise par l'acide chlorhydrique fort. Puis on étend avec de l'eau et on filtre, lave, sèche, calcine et pèse la silice. $SiO_2 \times 0,4702 = Si$.

1984. g. Dosage de l'arsenic. — Attaquer 10 grammes de métal par l'acide nitrique ; on ajoute à la solution 20 à 30 centimètres cubes de perchlorure de fer et on sursature par l'ammoniaque. Le précipité d'oxyde de fer qui se forme entraîne avec lui sous forme d'arséniate de fer tout l'arsenic existant. On sépare par filtration ce précipité floconneux qui est lavé et dissous dans quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique. On reçoit la dissolution chlorhydrique dans un alambic de verre ; on y ajoute 10 centimètres cubes de chlorure ferreux, 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort et on distille. L'arsenic passe à la distillation sous forme de chlorure d'arsenic. On le dose volumétriquement par l'iode. Voir description détaillée de la méthode (§ 1630).

1985. h. Dosage du soufre. — Quand on attaque le nickel par l'acide nitrique, le soufre existant se divise en deux portions : l'une qui s'oxyde et passe dans la liqueur sous forme d'acide sulfurique qui sera précipité par addition de chlorure de baryum après avoir chassé l'acide nitrique par évaporation avec de l'acide chlorhydrique.

L'autre reste dans le résidu noirâtre insoluble composé de scories et de soufre. Ce résidu est desséché et fondu avec une pincée de nitre au creuset de platine. On dose l'acide sulfurique formé dans la liqueur aqueuse de la reprise. On obtient le *soufre total* en additionnant les deux teneurs partielles.

1986. i. Dosage du carbone combiné. — *Principe.* — Attaquer le nickel par l'acide chlorhydrique et faire passer les gaz qui se produisent dans un tube de porcelaine contenant de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge. Les carbures d'hydrogène sont décomposés avec production de vapeur d'eau et d'acide carbonique. On retient ce dernier gaz, préalablement desséché, au moyen de tubes à ponce potassique, $\text{CO}^2 \times 0,2727 = \text{C}$.

1987. Mode opératoire. — On prendra pour l'essai 20 grammes de métal qui seront traités par 150 centimètres cubes d'acide chlorhydrique dans un grand ballon de verre.

1988. Dosage du graphite. — Dans l'attaque faite pour le dosage du carbone combiné, le carbone graphitique reste comme résidu ; il est recueilli sur un tampon d'amiante et lavé. On introduit le tout dans le ballon d'attaque de l'appareil de WIBORGH et on mesure l'acide carbonique produit par l'action de l'acide chromique sur le carbone. (Voir § 1467 et suiv.)

1989. Dosage du nickel et du cobalt. — On opère sur 1 gramme de métal que l'on dissout, en prenant toutes les précautions nécessaires pour éviter les pertes, au moyen de 2 centimètres cubes d'acide sulfurique, 2 centimètres cubes d'acide nitrique et 5 centimètres cubes d'eau. Lorsque l'attaque est achevée, on étend avec de l'eau bouillante et on soumet à l'électrolyse pour séparer le cuivre que l'on pèse.

A la liqueur exempte de cuivre on ajoute de l'ammoniaque en excès ; si le précipité d'oxyde ferrique est peu abondant, on n'en tient pas compte. Sinon il est séparé par filtration et lavage.

La liqueur ammoniacale est électrolysée au moyen d'un courant de 4 volts, le nickel déposé sur le cône est pesé.

1990. Nota. — *a.* Si le métal contient du zinc, celui-ci se dépose en même temps que le nickel. Du poids total du dépôt il faudra donc retrancher celui du zinc déterminé par ailleurs, ou bien dissoudre le dépôt dans l'acide nitrique, évaporer à siccité avec 2 centimètres cubes d'acide sulfurique pour chasser l'acide nitrique. Saturer avec du carbonate de soude, ajouter 25 grammes d'hyposulfate et précipiter le zinc à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré.

1991. b. Le cobalt que peut contenir le métal est également précipité avec le nickel. On le recherchera et dosera s'il y a lieu dans le dépôt galvanique ou sur le métal lui-même en suivant l'un des procédés déjà décrits, soit par le nitrite de potassium, soit par le xanthate de potassium. (Voir § 1013-1016.)

La teneur trouvée devra être retranchée de la teneur de nickel fournie par l'électrolyse.

1992. Remarque. — Lorsque le nickel soumis à l'analyse se présente sous forme de petits cubes, il faut dissoudre un ou deux de ces cubes dans l'acide nitrique et faire, avec la solution, un volume déterminé dont on prendra des parties aliquotes pour doser les divers éléments.

ANNEXE

Analyse du nickel pur ou laminé du commerce.

1993. M. FLEITMANN indique¹ le procédé suivant qu'il emploie depuis de nombreuses années avec succès pour l'analyse du nickel. Nous le décrivons, d'après M. DE KONINCK, à titre de renseignement, pensant qu'il pourra intéresser les praticiens très exercés, car il comporte bon nombre de tours de main assez délicats.

Les impuretés ordinaires sont *Fe, Co, Mn, Zn, Cu.*

¹ *Zeitschrift für analyt. Ch.* 33-335. 1894.

On dissout 5 grammes ou davantage du métal à analyser, au moyen d'eau régale ; on évapore à plusieurs reprises avec HCl afin de détruire les nitrates ; on reprend finalement par un peu d'acide et de l'eau et l'on sépare, par filtration, un résidu éventuel de silice que l'on peut peser. On précipite le fer en ajoutant peu à peu au filtrat, avec précaution, une solution convenablement diluée de carbonate sodique et en soumettant ensuite le mélange à l'ébullition. Un chimiste expérimenté parvient à précipiter ainsi la petite quantité de fer contenu dans le nickel (ordinairement moins de 1 p. 100) sans entraîner du cuivre ou du nickel en quantité appréciable ; l'addition d'une goutte d'acide acétique, vers la fin de la précipitation, facilite la séparation. Le précipité ferrique est dissous dans HCl et reprécipité par l'ammoniaque. Si l'on constate du cuivre dans le filtrat, il est aisé de le précipiter par H^2S après addition d'HCl et de réunir le sulfure à celui obtenu plus loin.

Au filtrat séparé du dépôt ferrique on ajoute une goutte d'HCl, puis on sépare le cuivre en ajoutant goutte à goutte une solution saturée d' H^2S . On évitera un excès de réactif, afin de ne précipiter ni Zn, ni Ni ; le terme de la réaction se reconnaît aisément. Dans le filtrat séparé du Cu, on fait passer à froid un courant d' H^2S pour précipiter Zn ; le précipité zincique est recueilli, puis dissous au moyen de HCl ; le Zn est ensuite reprécipité par le carbonate sodique.

La liqueur privée d' H^2S par ébullition est neutralisée, chauffée vers 70° , puis additionnée peu à peu d'une solution d'hypochlorite sodique légèrement alcaline. Dans ces conditions le Mn est précipité d'abord sous forme d'oxyde brun ; le Co est ensuite séparé, à l'état d'oxyde cobaltique noir et, seulement après ce dernier, le Ni à l'état d'oxyde noir foncé. Le commencement de la formation de ce dernier est accompagné d'un dégagement d'oxygène caractéristique.

On chauffe jusqu'à l'ébullition, on recueille les oxydes sur le filtre, on les dissout dans HCl, on chasse le Cl produit et dans la liqueur rendue acétique on précipite le Ni et le Co par H^2S .

Le Mn est précipité dans le filtrat par le carbonate sodique.

Les sulfures de Ni et Co sont dissous au moyen d'acide nitrique ; dans cette solution on dose le Co après séparation à l'état de nitrite cobaltico-potassique.

Produits intermédiaires.

Mattes.

1994. Les mattes de nickel sont des sulfures complexes (contenant du cuivre, du fer) mélangés d'arséniures.

Elles pourront être analysées en suivant la méthode qui a été indiquée pour l'examen des minerais sulfurés et arséniés.

MARCHÉ DES MATIÈRES CONTENANT DU NICKEL

1995. Les cours du nickel sont fixés suivant le prix du kilogramme en francs (à Paris), en shellings (à Londres).

Dans les alliages cuivre et nickel (50 p. 100 de chaque élément) on paye chaque métal suivant le cours, en y ajoutant 0 fr. 10 par kilogramme d'alliage pour les frais de fabrication. Les minerais et les mattes sont vendus d'après la teneur de nickel, déterminée par l'électrolyse, dont on retranche de 8 à 22 p. 100.

Les minerais de nickel doivent présenter une teneur minima de 8 p. 100. On alloue de 120 à 180 francs de traitement par tonne de minerai.

Alliages.

1996. *Avant-propos.* — Les principaux alliages dans lesquels rentre le nickel, sont :

1° L'*alliage monétaire* de divers pays, contenant :

Cuivre	75
Nickel.	25
	<hr/>
	100

2° Le *maillechort* contenant :

Cuivre	50 à 50
Nickel	25 à 10
Zinc	25 à 40
	<hr/>
	100 100

On présentera la description succincte des méthodes analytiques à suivre pour l'examen de ces produits.

1° ALLIAGE MONÉTAIRE

1997. Opérer sur 1 gramme d'alliage que l'on dissout dans l'acide nitrique.

On dose le *cuivre* électrolytiquement. La liqueur électrolysée est additionnée de 1 centimètre cube environ d'acide sulfurique et évaporée à sec pour chasser AzO^3H . On reprend avec de l'eau et on rend la solution ammoniacale.

S'il se produit un précipité de Fe^2O^3 , par suite de la présence du fer, on le recueille. On filtre, lave, sèche, calcine et pèse Fe^2O^3 .

La liqueur ammoniacale évaporée, s'il y a lieu, est introduite dans le creuset électrolytique et on précipite le nickel avec un courant fourni par 2 éléments BUNSEN montés en tension.

1998. *Exemple d'analyse* (MM. BERINGER).

Cu	73,75
Ni	24,34
Fe	2,17
	<hr/>
	100,26

2° MAILLECHORT

1999. *Première méthode* (d'après M. RICHE). — *Dosage du zinc par cémentation*. — En principe, cette opération consiste à chauffer l'alliage à très haute température dans une atmosphère réductrice; le zinc se volatilise et on le dose par différence.

2000. *Mode opératoire*. — On opère sur 2 fois 1 gramme d'alliage que l'on place dans 2 petits creusets de charbon de cornue. En outre, dans l'un des creusets on ajoute 0^{gr},500 d'étain pur. Les deux petits creusets sont disposés, l'un sur l'autre, dans un creuset de terre réfractaire. On remplit le vide existant entre les creusets de charbon et les creusets de terre, avec du charbon de bois en poudre. Puis on couvre le grand creuset et on lute le couvercle avec de la terre réfractaire en bouillie. On laisse sécher le lutage avant de porter au four à gaz ou au four à vent. On chauffe doucement au début. Les gaz que contenait le creuset se dilatent; il faut qu'ils puissent s'échapper à travers les fissures qui se produisent dans le lut en séchant, ou par un très petit trou ménagé à cet effet.

Si l'on chauffe trop brusquement, la dilatation du gaz soulève le couvercle. On ne peut alors continuer à chauffer; tout le contenu du creuset de terre brûlerait.

Ensuite on élève peu à peu la température de manière à atteindre le rouge cerise clair sans aller jusqu'au rouge blanc. On maintient cette température pendant trois heures et demie. On éteint le feu et on laisse refroidir sans ouvrir le creuset de terre.

Lorsque ce dernier est froid, on retire les petits creusets de charbon de cornue, on les ouvre et on y trouve un bouton métallique qui est pesé. Si l'essai est réussi, la perte de poids de chacun de ces boutons doit être la même, et cette perte de poids représente la quantité de zinc

volatilisé; généralement, celui qui contient l'étain perd 1 ou 2 milligrammes de plus que celui qui a été cémenté seul.

Le bouton avec l'étain sert de témoin; l'addition de ce métal permet au zinc de se volatiliser plus facilement et plus vite.

Si l'on n'avait pas assez chauffé, le petit culot avec l'étain perdrait beaucoup plus de poids que l'autre; il peut cependant se faire aussi que l'on ait trop chauffé. Dans ce cas on obtient, en dissolvant le bouton sans étain dans l'acide nitrique, une poudre noire inattaquable aux acides et qui n'est autre chose que du charbon absorbé par les métaux fondus.

Avec un peu de pratique on règle facilement le chauffage de façon à éviter de tels ennuis.

Si l'essai est manqué, il vaut mieux le recommencer après s'être assuré si ce contretemps est dû à un défaut ou à un excès de chauffe.

2001. Nota. — Méthode rapide et précise. En 4 heures ou 4 heures 1/2 on peut réaliser le dosage du zinc.

2002. Dosage du cuivre et du nickel. — Le bouton exempt d'étain est mis en dissolution dans l'acide nitrique et on poursuit l'analyse comme dans le cas de l'alliage monétaire (§ 1997).

ANNEXE

Méthode pour l'analyse d'une fonte de nickel, par M. J. ALBRAHARY¹.

2003. Dans un tel produit on peut avoir à doser : le nickel, le cobalt, le cuivre, le fer, le magnésium, le silicium, le soufre et le carbone.

Opérer comme suit :

2004. Analyse quantitative. — Prendre 5 grammes de la substance. Les dissoudre dans 50 centimètres cubes d'acide azotique et évaporer à sec. Reprendre par 10 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué et chauffer trois quarts d'heure à l'ébullition.

Silicium. — Filtrer la silice, qu'on calcine et qu'on pèse.

Cuivre. — La solution est additionnée de 50 centimètres cubes d'eau saturée d'hydrogène sulfuré et mise sur un bain-marie pendant une heure. Le cuivre précipite à l'état de sulfure.

¹ *Revue de chimie analytique*, 18 mars 1897.

Fer. — La nouvelle solution séparée du cuivre est portée à l'ébullition pour en chasser l'hydrogène sulfuré et amenée à 250 centimètres cubes. Avec l'ammoniaque on précipite dans 100 centimètres cubes le fer (le précipité doit être repris par l'acide chlorhydrique et reprécipité par l'ammoniaque pour éliminer le nickel qui est toujours entraîné par le premier traitement à l'ammoniaque).

Nickel et cobalt. — Les autres 150 centimètres cubes du liquide sont portés à l'électrolyse après addition de 5 grammes de sulfate de soude. Avec un courant de 1/2 ampère pendant cinq heures on précipite complètement le nickel et le cobalt sur le pôle négatif.

Magnésium. — Dans le liquide d'où l'on vient de séparer nickel et cobalt, on dose le magnésium à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Séparation du nickel et du cobalt. — Il nous reste à séparer le nickel et le cobalt déposés sur le pôle négatif. Nous employons la méthode de VON KNORRE basée sur la précipitation du cobalt à l'état de cobalt-nitroso- β -naphthol $[\text{Co}^{10}\text{H}^6\text{O} (\text{AzO})]^{10}\text{Co}$, pendant que le nickel reste en solution. A cet effet, on dissout le nickel et le cobalt dans l'acide sulfurique dilué. On ajoute quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique pour éviter la précipitation du nickel, ce dernier étant précipitable en liqueur neutre ou sulfurique par le nitroso- β -naphthol alors qu'il ne se sépare pas en liqueur chlorhydrique ou acétique; en présence de l'un ou l'autre de ces deux derniers acides, le cobalt seul précipite. On chauffe au bain-marie et on ajoute un excès d'une solution chaude et saturée à chaud de nitroso- β naphthol dans de l'acide acétique à 50 p. 100, préparée au moment de s'en servir. On laisse déposer une demi-heure et on s'assure que le liquide qui surnage ne précipite plus par le nitroso- β -naphthol. On laisse encore au repos pendant trois heures et on filtre ce précipité volumineux sur un filtre sans cendres; on le lave d'abord avec une solution froide d'acide chlorhydrique à 12 p. 100, puis avec la même solution chaude et enfin avec l'eau distillée bouillante. On sèche et calcine après addition de 2 grammes d'acide oxalique cristallisé dans un creuset taré de ROSE et dans un courant d'hydrogène. Il reste dans le creuset le cobalt métallique; on pèse. Par différence on a le nickel, qu'on peut aussi précipiter de la solution au moyen de la potasse après avoir enlevé par l'ébullition la plus grande partie de l'acide acétique.

Soufre. — Pour le dosage du soufre, nous employons la méthode de CARIUS ou la méthode CAMPREDON.

Carbone. — Par le procédé du D^r CORLEISS à l'acide chromique et au sulfate de cuivre ou par celui de WILBORGH.

ANNEXE II

Analyse des mattes de nickel-cuivre, par M. TITUS ULKE.

(*Moniteur scientifique* du D^r Quesneville, juin 1897, p. 453.)

2005. Attaquer 5 grammes de matte finement broyée par 2,5 centimètres cubes d'acide sulfurique et 10 à 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. Quand tout dégagement a cessé, ajouter 5 centimètres cubes d'acide azotique, chauffer pendant huit à dix minutes et évaporer à sec. Reprendre par l'eau bouillante, ajouter 6 à 8 gouttes AzO^3H et électrolyser le cuivre que l'on pèse.

Placer dans un verre 0 gr. 5 à 1 gramme de peroxyde de sodium et y verser la solution électrolysée privée de cuivre. Chauffer pour peroxyder le fer et précipiter ce dernier par l'ammoniaque. Le précipité est filtré, lavé et redissous dans l'acide sulfurique. On recommence la précipitation 4 fois pour séparer toute trace de nickel.

L'oxyde de fer est pesé ou titré ; tandis que la solution ammoniacale contenant le nickel est évaporée à 200 centimètres cubes et électrolysée

CHAPITRE XV

OR

SOMMAIRE

Minerais. — Nomenclature. — Composition. — Essais préliminaires. — Essais et analyse : 1° voie sèche, 2° voie humide, 3° voie mixte. — *Annexes.* — Essais des cendres.

Métal et alliages. — Dosage de l'or. — Alliages spéciaux. — *Annexes.* — Essais par le touchau. — Procédés chimiques servant à reconnaître l'or et l'argent purs ou alliés.

MINÉRAIS

2006. Nomenclature. Composition. — L'or est un des métaux les plus disséminés dans la nature où on le rencontre presque toujours sous forme d'or natif. On le trouve parfois aussi à l'état de tellurure d'or ou de tellurure de plomb et d'or.

Par les procédés de cyanuration, il est possible d'exploiter avec avantages des roches qui contiennent environ 20 grammes d'or à la tonne.

Les tableaux suivants présentent la composition et les caractères de quelques variétés d'or natif ou combiné au tellure.

2007.

Or natif et minerais.

NOM des espèces.	DURETÉ	DENSITÉ	DIVERS p. 100.	COULEUR	OBSERVA- TIONS
Or natif ordinaire.	2,5 à 3	19,5 à 19,5	0,16 à 16 Ag.	Jaune.	Or actif.
Electrum	2,5 à 3	15,5 à 12,	16 à 36 Ag.	Jaune blanchâtre	—
Rhodite.	2,5 à 3	16,5 à 15,3	40 Rh.	Jaune sale.	—
Calaverite.	2,5	9,04	40,7 Au.	Gris jaunâtre.	Tellurure
Nagyagite.	1,5 à 3	6,8 à 7,2	6 à 13 Au.	Gris de plomb.	—
Creunerite.	1,5 à 2	7,9 à 8,3	25 à 29 Au.	Gris.	—

2008. *Composition de l'or natif de diverses provenances* ¹.

N ^{os}	Au.	Ag.	Fe.	Cu.	Bi.	Pd.	DÉSIGNATION ET OBSERVATIONS
1	98,96	0,16	»	»	»	»	Schabrowski (Sibérie) D = 19,1.
2	99,28	0,44	0,20	0,07	0,01	»	Australie.
3	96,42	3,58	»	»	»	»	Californie.
4	86,80	11,80	»	0,90	»	»	Sénégal.
5	87,77	12,23	»	»	»	»	Canada. D = 17,6.
6	84,80	14,68	0,13	0,004	»	»	Transylvanie.
7	60,49	38,74	»	»	»	»	Vöröspatak.
8	83,98	4,17	»	»	»	9,85	Porpez.

2009. Dosage de l'or. — Ce métal est toujours dosé à l'état métallique, soit que l'on opère par la voix sèche au moyen de la coupellation, soit que l'on applique la voie humide, ainsi qu'on le verra dans les pages suivantes consacrées à l'étude de l'or.

Essais préliminaires et approximatifs.

2010. Il est possible de se rendre compte approximativement de la valeur d'un minerai par des procédés très simples, applicables au besoin sur le terrain.

2011. A. Par le lavage à la batée, sorte d'écuelle, en bois, peu profonde, dans laquelle on place le minerai en poudre, aussi fine que possible. On opère au-dessus d'un baquet rempli d'eau en imprimant à la batée un double mouvement oscillatoire et circulaire; on élimine ainsi peu à peu les parties légères et on isole finalement les paillettes d'or qui forment *une queue de comète*, partant du centre de la batée.

2012. B. Par amalgamation. — Opérer sur 1 kilogramme de minerai en poudre et grillé que l'on met en bouillie avec de l'eau; puis on ajoute du mercure et on malaxe en broyant pendant une heure dans un grand mortier. On sépare l'amalgame que l'on distille. L'or reste comme résidu. On peut le purifier par la coupellation et le séparer, s'il y a lieu, par un traitement à l'acide nitrique étendu, de l'argent qu'il peut contenir.

On obtient de la sorte 80 à 90 p. 100 de l'or présent.

¹ D'après le *Dictionnaire de chimie* de Wurtz.

2013. C. Par dissolution. — Ce procédé, beaucoup plus chimique, donne de meilleurs résultats : traiter 50 à 100 grammes de minerai grillé par une solution d'iode (quelques cristaux d'iode dissous dans l'alcool), laisser en contact pendant une heure. L'or se dissout : on décante la solution que l'on évapore à sec et que l'on calcine. Le résidu calciné contient à l'état métallique la majeure partie de l'or du minerai ; on peut caractériser l'or par dissolution au moyen de l'eau régale et précipitation par le sulfate ferreux ou tout autre réducteur.

2014. D. Par dissolution et précipitation. — Une quantité assez importante de minerai grillé est introduite dans une bouteille ordinaire avec assez d'eau pour former une bouillie claire. On ajoute ensuite du chlorure de chaux et une boule en verre mince remplie d'acide sulfurique, et on ferme le flacon avec un bouchon de verre ou de caoutchouc vulcanisé (à l'exclusion du liège). Puis on agite la bouteille de manière à briser la boule de verre ; l'acide qui s'en échappe agit sur le chlorure de chaux et dégage du chlore. On laisse pendant quelques heures la bouteille dans un endroit chaud en agitant de temps à autre pour favoriser les réactions. Après huit à douze heures, on ouvre la bouteille, on sépare la liqueur par filtration et lavage ; puis on chauffe pour chasser le chlore, et on ajoute du sulfate ferreux qui précipite l'or que l'eau de chlore avait dissous.

Le métal précieux est recueilli, scorifié et coupellé.

2015. Nota. — On peut remplacer le chlorure de chaux et l'acide sulfurique par une solution de brome.

La quantité de réactifs pour le dégagement du chlore doit être suffisante pour donner un volume de chlore égal à deux fois la capacité du flacon.

On emploie une solution de brome à 1 p. 100.

Essais et analyse des minerais d'or.

1° Par la voie sèche.

2016. Avant-propos. — De même que les minerais d'argent, les minerais d'or sont essayés par la concentration du métal précieux dans un culot de plomb, qui est ensuite soumis à la coupellation et qui laisse un bouton de retour contenant la totalité de l'or et de l'argent existant dans la prise d'essai. On sépare l'argent par le *départ* ou dissolution de l'argent au moyen de l'acide nitrique, qui est sans action sur l'or.

On peut donc résumer comme suit les phases principales des essais d'or par la voie sèche :

1° Concentration :

α. Par fusion au creuset ;

β. Par scorification.

2° Coupellation.

3° Départ.

1° CONCENTRATION

2017. α. Par fusion au creuset. — Principe. — Fondre le minerai avec la litharge et les flux convenables pour scorifier la gangue et un agent réducteur, s'il y a lieu, de façon à obtenir un culot de plomb métallique qui absorbe et concentre l'or disséminé dans le minerai.

2018. Fondants et réactifs nécessaires. — On emploie la litharge, le carbonate de soude, le borax et le tartre ou le nitre.

D'une façon générale on prendra, pour une partie de minerai :

2 parties de litharge ;

1 partie de carbonate de soude ¹.

Les quantités de tartre ou de nitre à employer varieront suivant le pouvoir réducteur du minerai lui-même.

2019. Indications générales. — Le culot de plomb obtenu devra être assez fort pour assurer la récolte complète des métaux précieux ; d'un autre côté, il sera bon d'éviter tout excès de plomb qui prolongerait inutilement la coupellation. On essaiera de concilier ces deux nécessités contradictoires ; quand cela ne sera pas possible, on sacrifiera la dernière pour mieux assurer la première.

Avec les minerais de richesse moyenne, on opérera sur 20 grammes de minerai et on ajoutera, s'il y a lieu, la quantité de réducteur ou d'oxydant nécessaire pour obtenir un culot de plomb auro-argentifère de 20 grammes ².

2020. Essai préliminaire. — Pour déterminer la proportion d'agents de réduction ou d'oxydation à ajouter pour obtenir un culot de plomb de 20 grammes environ.

¹ On emploie le borax à la place du carbonate de soude quand la gangue du minerai est de nature calcaire.

² Pour les minerais pauvres on prendra de 50 à 100 grammes de minerai avec les quantités de fondants suffisantes pour assurer la production d'un laitier bien fluide et la proportion de réducteur convenable pour obtenir un culot de plomb pesant de 30 à 40 grammes. Les minerais pauvres et sulfurés devront être préalablement grillés à mort.

Fondre vivement dans un creuset de terre :

Minerai.	2 grammes.
Litharge	25 —
Carbonate de soude	10 —

Le culot obtenu est pesé, ce qui permet de diviser en trois catégories les divers minerais d'or, suivant le poids du culot de plomb.

1^{re} catégorie. Pas de culot ou culot d'un poids inférieur à 3 grammes;

2^e catégorie. Poids du culot environ 3 grammes ;

3^e catégorie. Poids du culot, supérieur à 3 grammes.

Ceci posé, on calculera le poids de fondants et de réactifs à ajouter de la manière suivante :

1^{er} Cas. — Le culot de plomb obtenu pesait 2^{sr},600; 20 grammes de minerai fourniraient donc 26 grammes de plomb. On opérera sur 10 grammes de minerai qui donneront 13 grammes de plomb. Le bouton type pesant 20 grammes, il faut donc ajouter une quantité de tartre capable de produire 7 grammes de plomb.

Or, 1 gramme de tartre réduit 5 grammes de plomb. On aura donc :

$$\frac{5}{1} = \frac{7}{x}, \text{ d'où } x = 1^{\text{sr}},4.$$

La charge sera donc composée comme suit :

Minerai.	10 grammes.
Litharge	20 —
Carbonate de soude	10 —
Tartre	1,4 —

2^e Cas. — Ce culot de plomb de l'essai préliminaire a pesé 6 grammes. Donc 10 grammes de minerai fourniront un culot de 30 grammes, c'est-à-dire trop fort de 10 grammes.

Or, le pouvoir oxydant de 1 gramme de nitre correspond à 5 grammes Pb. Il faudra donc ajouter 2 grammes de nitre et la charge sera :

Minerai.	10 grammes.
Litharge	20 —
Carbonate de soude	10 —
Nitre.	2 —

2021. Mode opératoire. — Les matières composant la charge seront bien mélangées et introduites dans un creuset de terre qui ne devra pas être rempli au delà des deux tiers de sa capacité; on recouvrira le mélange d'une couche de sel marin fondu, épaisse d'environ 12 millimètres.

Le creuset est placé dans le four à vent chauffé au coke et on élève progressivement la température. Lorsque la masse est en fusion tranquille, ce qui exige environ vingt à vingt-cinq minutes, on retire le creuset du feu et on coule son contenu dans la lingotière. Après refroidissement on sépare le culot et on le conserve pour le coupeller⁴.

2022 Grillage. — Les minerais contenant de fortes proportions de soufre, d'arsenic, d'antimoine, de zinc, etc., devront être grillés avant de les soumettre à la fusion, de manière à éliminer la majeure partie des substances volatiles. En effet, en présence du soufre il pourrait se former des oxysulfures, difficilement réductibles même à haute température, qui retiendraient de l'argent dans la scorie.

L'arsenic et l'antimoine forment des arséniates et des antimoniates alcalins capables de retenir dans le laitier une partie de l'argent.

Enfin, la présence du zinc favorise la perte d'argent par volatilisation et par la scorie.

Le grillage est conduit comme suit : étendre la portion pesée de minerai en couche dans un têt à griller préalablement enduit de sanguine, introduire dans le moufle et chauffer progressivement de manière à éviter la fusion de la matière. Agiter fréquemment et maintenir au rouge pendant une demi-heure environ, pour assurer l'oxydation complète du soufre.

Un chauffage trop intense au début de l'opération déterminerait la fusion des sulfures et le départ trop brusque du zinc, de l'arsenic et de l'antimoine dont les vapeurs entraîneraient de l'argent.

Les minerais contenant de l'antimoine et de l'arsenic sont d'abord grillés à la manière ordinaire, puis on ajoute un peu de charbon de bois en vue de réduire les arséniates et les antimoniates; on assure de la sorte l'expulsion complète de l'arsenic et de l'antimoine.

Nota. — Les minerais grillés ont perdu tout pouvoir réducteur, il faudra donc ajouter à la charge la quantité de tartre nécessaire pour obtenir 20 grammes de plomb (c'est-à-dire $\frac{1}{4}$ grammes).

2023. Remarque. — Pour les essais d'or, de même que pour les essais d'argent, on peut faire la fusion au creuset de fer suivant les indications qui ont déjà été données (Voir § 810).

⁴ Lorsqu'on essaie des minerais d'or contenant plus de 150 grammes d'or à la tonne, les scories peuvent retenir de l'or. Elles doivent être épurées par une fusion avec 20 à 30 grammes de litharge, 1 à 2 grammes de charbon de bois et un peu de carbonate de soude. Le culot de plomb est recueilli et coupellé avec le premier culot ou traité séparément.

2024. β . Essai par scorification. — L'opération est conduite comme pour l'essai des minerais d'argent.

Les proportions de plomb et de borax à ajouter varient avec la nature des minerais essayés. Le tableau suivant indique les quantités de plomb et de borax convenables pour scorifier 1 partie de minerais à gangues diverses.

NATURE DE LA GANGUE	POUR 1 PARTIE DE MINERAI	
	Parties de plomb.	Parties de borax.
Quartzeuse	8	0
Oxydes basiques (Fe^2O^3 , Al^2O^3 , CaO), etc.	8	0,25 à 1,00
Plombeuse (galène)	5-6	0,15
Arsénieuse ou antimonieuse	16	0,10 à 1,00
Cuproarsénieuse ou cuproantimonieuse	12 à 16	0,10 à 0,15
Pyrites de fer.	10-15	0,10 à 0,20
Blende	10-15	0,10 à 0,20

La quantité de minerai soumise à l'essai varie avec sa richesse.

Avec les minerais riches on opérera sur 5 grammes.

Avec les minerais pauvres on scorifiera 8 ou 10 fois 5 grammes et on réunira tous les culots qui seront amenés par scorification, à un poids convenable pour la coupellation.

2025. Nota. — En règle générale, on essaie par fusion les minerais pauvres et par scorification les minerais très riches.

2026. Mode opératoire. — Mélanger le minerai avec le borax et la moitié du plomb granulé nécessaire pour l'essai, puis recouvrir le tout avec l'autre moitié du plomb et scorifier comme on l'a vu pour les minerais d'argent (Voir § 815).

2° COUPELLATION

2027. L'alliage plombo-auro-argentifère est coupellé à la manière ordinaire en passant l'essai bien chaud. Le poids du bouton de retour fournit la teneur de l'or et de l'argent.

Si ce bouton est jaune, il contient plus de 50 p. 100 d'or¹.

2028. Nota. — a. Avec une proportion d'or de 30 p. 100, le rochage n'est plus à craindre.

¹ La présence de l'argent influe considérablement sur la couleur des boutons de retour.

2 p. 100 d'argent	donnent à l'or	une teinte	jaune	laiton
50 p. 100	—	—	—	verdâtre
60 p. 100	—	—	—	blanche.

b. La perte d'or par la coupellation est insignifiante (0,7 p. 1000 environ) compensée d'ailleurs par la petite quantité d'argent que retient l'or au départ.

3° DÉPART

2029. En principe, le départ consiste à traiter le bouton de retour (or et argent, par l'acide nitrique afin de dissoudre l'argent. Il reste comme résidu de l'or pur que l'on pèse. Nous reviendrons sur cette opération avec tous les détails voulus à propos de l'essai des alliages d'or et d'argent par la voie sèche (voir § 2043).

2° et 3° Voie humide et voie mixte.

2030. Méthodes peu employées, si ce n'est pour la recherche de très petites quantités d'or dans les pyrites de fer, de cuivre, etc., en opérant sur une forte prise de matière (500 grammes), ce qui ne serait guère possible par la voie sèche.

On applique pour cela les méthodes qui ont déjà été décrites :

Pyrites de fer (voir § 1878).

En opérant suivant les procédés de la voie mixte, l'or est mis en dissolution par les réactifs de la voie humide; il est séparé par précipitation, puis soumis à la coupellation et au départ.

2031. *Nota.* — Dans les essais par la voie humide, l'or est mis en dissolution et pesé à l'état métallique. On opère en solution chlorhydrique *absolument exempte* d'acide nitrique et on ajoute une solution de sulfate ferreux. Maintenir à une douce chaleur pendant deux heures et recueillir ensuite par filtration l'or métallique ainsi séparé.

Le métal précieux est filtré, lavé, séché, calciné et pesé.

2032. **Remarque.** — *Procédé de Schwartz pour la recherche de l'or dans les pyrites.* — Fondre 100 grammes de pyrites avec 46^{gr},6 de limaille de fer, sous une couche de sel. Le protosulfure ainsi formé est pilé et attaqué par l'acide sulfurique étendu; l'or reste insoluble. La liqueur est filtrée, le résidu grillé, fondu avec du borax et du plomb granulé, coupellé et traité pour le départ.

On obtient facilement de cette manière la totalité de l'or que contenait la pyrite.

ANNEXE

Essais des cendres. (Résidus industriels contenant des métaux précieux.)

2033. — Généralement les cendres sont constituées par un mélange de matières terreuses ou de poussières et de grenailles: On sépare ces der-

nières par le tamis et on opère sur des quantités prises *au prorata*, de chaque sorte : matières pulvérulentes et grenailles.

2034. Principe et mode opératoire. — Fondre les cendres avec de la litharge et des agents de scorification de manière à obtenir un culot de plomb qui est ensuite coupellé. Le bouton de retour que l'on obtient de la sorte est traité suivant sa nature.

Généralement on prend :

Cendres	12 ^{gr} ,500
Fondant ¹	25
Limaille de fer.	1 ,5
Poussier de charbon.	1 ,5

Le tout est bien mélangé et introduit dans un creuset n° 8 avec une couverture de sel marin. Chauffer avec précaution ; puis, quand la masse est en fusion tranquille on donne un coup de feu. Si la matière menace de déborder, on jette dans le creuset une pincée de sel. Si elle reste trop pâteuse, on ajoute quelques pincées de fondant. Il faut avoir soin de couvrir le creuset au moment du coup de feu. Retirer le creuset, laisser refroidir et casser le creuset, à moins que l'on ne préfère couler le métal et la scorie dans une petite lingotière conique de la figure 133.

La scorie doit être vitreuse et exempte de grenailles. Le culot de plomb devra être malléable; sinon, il faudra recommencer l'essai en ajoutant deux fois plus de litharge pour obtenir un culot plus lourd, de telle sorte que les métaux qui aigrissent le plomb soient sûrement éliminés par la coupellation.

Le bouton de retour sera traité, suivant son apparence, comme argent, comme argent tenant or ou comme or tenant argent. On recherchera également le platine.

2035. Remarques. — I. *Dosage de l'or dans les cendres contenant de l'iridium* : La fusion et la coupellation seront conduites comme ci-dessus. Le bouton de retour (contenant Ag + Au + Ir) est traité par l'acide nitrique. Il reste Ir + Au.

On peut dissoudre l'or dans l'eau régale ; l'iridium restera comme résidu qui sera recueilli et pesé. D'un autre côté, on dosera l'or dans sa dissolution en chassant l'acide nitrique par ébullition avec l'acide chlorhydrique en grand excès et précipitation de l'or par le sulfate ferreux, etc.

¹ Le fondant est composé de :

Carbonate de soude	2 parties.
Borax	1 »

Nota. — On peut également séparer l'iridium en fondant les cendres comme suit.

Centres iridifères	12 grammes.
Flux noir	15 —
Craie.	14 —
Arséniate de soude	3 —
Flux ordinaire	20 —

L'iridium se rassemble au-dessus du plomb en un speiss avec le fer et l'arsenic, tandis que l'argent et l'or restent dans le plomb. On sépare ce speiss qui est coupellé pour éliminer le fer et l'arsenic.

L'iridium et le rhodium produisent sur le bouton d'argent, et plus nettement encore sur le cornet d'or, des points noirs anguleux. en relief.

2036. — II. S'il y a lieu, on tiendra compte, pour l'indication des résultats, de l'humidité que renferment les cendres essayées.

2037. — III. *Résidus des photographes.* — Ils sont grillés sur un têt. La cendre est broyée, grillée de nouveau et soumise à la fusion comme ci-dessus.

PRODUITS FINIS ET ALLIAGES

Essais de l'or par la voie sèche¹.

Alliage or-cuivre.

2038. *Avant-propos.* — Ainsi que le fait observer *M. Riche*, on pourrait être tenté d'utiliser directement la solubilité du cuivre et de l'argent dans l'acide nitrique, et l'insolubilité de l'or dans le même réactif, pour isoler et doser ce dernier métal. Pratiquement, il n'en est pas ainsi; un alliage riche en or ne cède pas à l'acide nitrique la totalité du cuivre et de l'argent qu'il renferme. Il faut éliminer le cuivre par la coupellation et l'argent par le *départ* après *inquartation*, c'est-à-dire après addition de 3 parties au moins d'argent pour 1 partie d'or, et traitement subséquent de l'alliage, laminé ou martelé, par l'acide nitrique qui dissout alors complètement l'argent.

2039. *Principes des essais.* — A. Éliminer le cuivre par coupellation avec un excès de plomb en ayant soin d'ajouter préalablement une quantité d'argent suffisante pour assurer l'inquartation.

¹ De même que pour l'argent, nous avons résumé aussi exactement que possible les données fournies par MM. RICHE et GÉLIS dans leur très précieux ouvrage : *L'art de l'Essayeur*.

B. L'alliage Au + Ag ainsi obtenu est réduit en feuille mince par laminage ou martelage et roulé en un *cornet*, qui est ensuite soumis au *départ*, c'est-à-dire bouilli avec de l'acide nitrique. L'argent se dissout, et il reste un cornet d'or très cohérent.

2040. Essai approximatif. — Il est nécessaire de procéder tout d'abord à un essai préalable ou essai approximatif ayant pour objet de déterminer approximativement la teneur de l'or et du cuivre afin de pouvoir fixer :

1° La quantité de plomb à ajouter, d'après le tableau ci-contre, pour assurer la scorification complète du cuivre;

2° La quantité d'argent fin à ajouter pour l'inquartation.

Diverses indications permettent d'évaluer la teneur de l'alliage en or; telles sont : la pierre de touche (voir § 2061 et suiv.), la couleur, la densité de l'alliage, etc.

Le moyen le plus sûr consiste à faire un essai en petit sur 0^{sr},050 de l'alliage que l'on coupelle avec 1 gramme de plomb et 0^{sr},200 d'argent; on fait le départ et on pèse l'or en poudre.

2041. Tableau indiquant les quantités de plomb nécessaires pour affiner les alliages d'or et de cuivre.

TITRES DE L'OR	QUANTITÉS DE CUIVRE alliées à l'or pour les divers titres.	QUANTITÉS DE PLOMB nécessaires pour l'affinage complet de l'or.
Or à 1 000	0	1/2 gr.
— 900	100	10 parties ou 5 gr.
— 800	200	16 — 8 —
— 700	300	22 — 11 —
— 600	400	24 — 12 —
— 500	500	26 — 13 —
— 400	600	34 — 17 —
— 300	700	34 — 17 —
— 200	800	34 — 17 —
— 100	900	34 — 17 —

2042. Essai définitif. — On admettra que l'essai approximatif a donné : or, 900.

Prendre 1 000 de la boîte à or¹, ou 0^{sr},500 d'alliage;

Ajouter $\frac{0,900 \times 3}{2} = 1^{\text{sr}},350$ d'argent.

¹ Les essayeurs font usage de la boîte à or qui est une boîte dont les poids sont marqués au double de leur valeur réelle, ce qui permet d'éviter tout calcul dans les pesées.

Ce dernier doit être pur et absolument privé d'or.

Dans une coupelle déjà chauffée, on ajoute la quantité de plomb indiquée par le tableau, soit 5 grammes; puis quand ce métal est bien fondu (découvert), on y place l'essai.

Coupler sans précautions spéciales sans craindre le rochage.

Le bouton de retour est détaché, nettoyé, martelé un peu, recuit et laminé¹ ou martelé de nouveau, de manière à obtenir une lame de forme ovale, qui est ensuite roulée en cornet dont les spires ne doivent pas être trop serrées.

2043. Départ. — Introduire le cornet dans un matras d'essayeur (fig. 157), sorte d'œuf en verre tubulé. On ajoute 30 centimètres cubes d'acide nitrique à 32° B.² et on chauffe lentement sur un petit brûleur à gaz, de façon à faire bouillir jusqu'à disparition des vapeurs rutilantes.

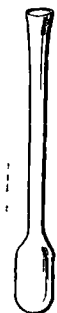


Fig. 157.
Matras
d'essayeur.
Environ
15 grandeur.

Décarter le premier acide et le remplacer par 20 centimètres cubes d'acide nitrique à 22° B. Faire bouillir pendant dix minutes, décanter l'acide et renouveler le traitement avec 10 centimètres cubes d'acide à 32° B; chauffer encore pendant dix minutes et décanter. Remplacer l'acide par de l'eau distillée et décanter cette dernière. Finalement remplir complètement le matras avec de l'eau, puis le retourner doucement dans un petit creuset de terre de Berlin pour faire tomber le cornet dans le creuset. Soulever peu à peu le col du matras et finalement le retirer brusquement, puis vider l'eau que contient le creuset et dessécher le cornet que l'on porte jusqu'au rouge à l'entrée du moufle.

Il suffit alors de peser le cornet d'or.

2044. Remarques. — I. Pour les alliages dont le titre or est inférieur à 800, on ne fait bouillir qu'avec un seul acide.

2045. — II. Connaissant la teneur de l'or, on obtient le cuivre par différence.

2046. — III. Les essais d'or soigneusement conduits sont très précis; l'or obtenu est très pur. 100 cornets réunis et essayés pour argent ont donné $Ag = 0^{\text{gr}},0002$.

¹ Dans les laboratoires où l'on doit faire un grand nombre de ces essais, il est avantageux d'employer un petit laminoir à bras.

Le plus souvent, le bouton est martelé sur un tas d'acier poli, avec un bon marteau dont la frappe doit être très nette.

² Comme l'ébullition avec cet acide fort pourrait être tumultueuse, on la régularise en ajoutant un grain de millet carbonisé.

2047. — IV. Pour les essais d'or fin, il est nécessaire d'ajouter environ 20 milligrammes de cuivre. On peut simplifier en fondant l'argent d'inquartation avec la quantité de cuivre voulue.

2048. — V. L'argent d'inquartation n'a pas besoin d'être pesé très exactement. On découpe à l'emporte-pièce, dans des feuilles d'argent, des rondelles de trois sortes :

- 1^{er},450 pour or fin ;
- 1^{er},350 pour titre de 900 à 950.
- 1^{er},060 pour titres voisins de 750.

Alliages d'or, argent et cuivre.

2049. Il importe de distinguer 2 catégories d'alliages :

- 1° Or tenant argent pour lesquels $Ag < 2 \frac{1}{2} Au$;
- 2° Argent tenant or pour lesquels $Ag > 2 \frac{1}{2} Au$.

2050 *Essai préliminaire*. — Afin de déterminer le titre approximatif de l'alliage, on met à profit tous les indices que l'on peut observer : couleur, aspect, action de la lime, poids spécifique, examen à la pierre de touche, etc. :

Alliage d'or et d'argent de couleur blanche : $Ag > 500$;

Alliage d'or et d'argent de couleur jaune vert : métaux précieux compris entre 550 et 750, et l'argent y est abondant ;

Alliage d'or et d'argent de couleur beau jaune ou jaune rougeâtre : les métaux précieux dépassent 700 et l'or y prédomine.

Quand on manque d'indications, on fait un essai à la coupelle sur 50 ou 100 milligrammes avec 1 gramme de plomb. Le bouton que l'on obtient est pesé et examiné ; il fournit de précieux renseignements :

a. Si le bouton est jaune, on inquarte avec excès d'argent et on dissout dans les acides.

d. Si le bouton est blanc, il est aplati, et on fait aussitôt le départ. On obtient ainsi une indication rapide des teneurs respectives de Au, Ag et Cu.

Premier cas. — OR TENANT ARGENT ($Ag < 2 \frac{1}{2} Au$.)

2051. — On admettra que l'essai préliminaire a donné :

Au	900
Ag	52
Cu	48
	1 000

On fera deux essais :

Dans l'un on déterminera Au ;

Dans le 2^e — Au + Ag.

Et on obtiendra Cu par différence.

2052. Premier essai. Détermination de Au. — Prendre 1 000 de la boîte à or. Soit 0^{sr},500 de l'alliage.

Calcul de l'argent nécessaire.

0.900 × 3	2 ^{sr} ,700
Dont moitié	1 ,350
Retrancher Ag existant	0 ,025
Il faut ajouter	<u>1^{sr},325 d'argent.</u>

L'alliage étant riche en or, on pèsera 2^{sr},500 de plomb ; c'est-à-dire la quantité normale pour l'or et 1^{sr},325 d'argent.

Coupler chaud, faire le départ, etc. Obtenue Au = 901.

2053. — Deuxième essai. Détermination de l'argent et de l'or réunis. — Prendre 0^{sr},500 d'alliage (1 000 de la boîte à or) ; ajouter 2^{sr},500 de plomb, coupler et peser.

On obtient Au + Ag	955
Il faut retrancher Au	901
Il reste Ag	<u>54</u>

Donc l'alliage contient :

Au	901
Ag	54
Cu	<u>45</u>
	1 000

2054 Remarque. — I. Souvent l'essayeur néglige de faire le second essai. L'or est obtenu par le premier et on prend pour l'argent le résultat de l'essai préliminaire.

Deuxième cas. — ARGENT TENANT OR

Ag > 2 1/2 Au.

2055. α. Ag = environ 3 Au.

Exemple :

Au	200
Ag	600
Cu	<u>200</u>
	1 000

Faire deux essais :

Un pour or sur 1 000 de la boîte à or ;

Un pour argent sur 1 gramme de l'alliage.

2056. Essai pour or. — Calcul du plomb.

Si Au était le seul métal précieux, il faudrait 8 gr. Pb.

Si Ag — — — — — 5 gr.

Mais Ag représente les $\frac{3}{4}$, il faudra donc environ $\frac{4}{3}$ gr. }
 Mais Au — le $\frac{1}{4}$, — — — — — 2 gr. } 6 gr. plomb.

Coupler et faire le départ, etc.

Essai pour Ag + Au. — Employer la dose de plomb requise pour l'argent seul ; coupler et peser. Il est bon de prendre un témoin.

2057. β. Ag = environ 4 Au.

On détermine Ag + Au comme dans le cas α.

Pour l'essai d'or, si l'on n'ajoutait pas d'argent, on obtiendrait un cornet fragile difficile à manipuler. Il est donc préférable d'ajouter un excès d'argent, de façon à réduire l'or en poudre, qui est recueillie soigneusement et pesée.

2058. γ. Argent très grand par rapport à l'or.

Dosage simultané de l'or et de l'argent : peser 1 gramme de l'alliage qui est couplé à température moyenne avec 3 grammes de plomb. On obtiendra Au + Ag ; on fera le départ sur le bouton de retour, de manière à obtenir le poids de l'or.

Nota. — Il est bon de vérifier le titre de l'argent par la voie humide.

2059. δ. L'or et l'argent sont en proportions très faibles, le cuivre domine.

Opérer sur 2^{sr},5 de l'alliage et coupler avec des portions successives de plomb ; 6 à 8 grammes au début et 2 à 3 grammes pour finir l'essai qui n'est pas beau ; on dose l'or sur le bouton de retour. Quant à l'argent, on le détermine par un nouvel essai sur 0^{sr},500 d'alliage avec 8 grammes de plomb ; le résultat est incertain. Il est préférable de faire l'essai par la voie humide.

2060. Remarque. — Poids de matière à employer pour l'essai des alliages à faibles teneurs.

Au = 1 millième, environ, opérer sur 5 grammes ;

Au = 1 à 7 — — — — — 2^{sr},5 ;

Au > 7 — — — — — 1 gramme.

Quand il y a très peu d'or, on fait les essais en double et traite les deux boutons dans le même matras.

Pour les traces d'or on peut dissoudre directement l'alliage pour faire la coupellation du résidu.

Lorsque la teneur d'or est très faible (quelques millièmes), il est inutile de recuire et même d'aplatir le bouton de retour avant de le traiter par l'acide nitrique.

ANNEXES

I. — Essais au touchau ¹.

2061. Principe : Tracer, avec l'alliage à essayer, un large trait sur une pierre dure, dite *pierre de touche*, comparer ce trait à ceux que donnent dans les mêmes conditions, et sous l'action des mêmes réactifs, des alliages analogues et de composition connue.

2062. Pierre de touche et pierre Lydienne. — C'est un silicate d'alumine et de fer contenant aussi de la chaux et de la magnésie.

Voici un exemple de sa composition :

Pierre de Silésie (*basaltes*).

SiO ₂	50,00
FeO	25,00
Al ₂ O ₃	15,00
CaO	8,00
MgO	2,00
	<hr/>
	100,00

La pierre doit être à grain fin et dure sans excès. Il devient de plus en plus difficile de se procurer de bonnes pierres de touche.

2063. Pratique de l'essai. — L'essai comporte 2 opérations :

1° Tracer un trait avec l'alliage et le comparer aux divers traits que donnent des alliages connus tracés côte à côte;

2° Soumettre tous les traits à l'action d'une eau régale spéciale² composée comme suit d'après VAUQUELIN :

¹ Ce paragraphe est un résumé succinct du travail consacré par M. RICHE à l'essai par le touchau dans son très intéressant ouvrage *Monnaies, Médailles et Bijoux*, p. 277 à 291.

² Ce mélange acide convient pour les alliages dont le titre est voisin de 750. Pour les autres alliages il faut diminuer la proportion d'acide si le titre est inférieur à 750 et l'augmenter si le titre est supérieur à 750.

98 parties d'acide nitrique à 37° B. D. 1,34.

2 parties d'acide chlorhydrique à 21° B. D. 1,17.

25 parties d'eau distillée.

Ce mélange acide est essayé au moyen de 3 alliages de titres connus : 750, 730 et 708. Il doit agir insensiblement sur la touche à 750, atténuer faiblement la touche à 730; brunir et affaiblir fortement la touche à 708.

Afin de faciliter les comparaisons, il est bon de faire deux traits avec l'alliage à essayer en laissant entre eux l'espace nécessaire pour en placer un troisième qui est fait avec l'alliage type. La teinte des trois lignes est observée : si les lignes données par l'alliage sont plus pâles que la ligne type, le titre de l'alliage est inférieur à celui du touchau considéré¹.

Inversement, si elles sont plus foncées que celle du touchau, l'alliage est plus riche que le type. Dans les cas douteux, on soumet les 3 lignes à l'action de l'acide et on observe, comparativement, les altérations qu'elles subissent. Pour cela on promène 5 ou 6 fois sur les traces, et sans frotter, une baguette de verre plongée dans l'acide.

En procédant par élimination avec différents touchaux on arrivera à enserrer le titre de l'alliage entre deux limites suffisamment nettes.

Nota. — Avec une grande pratique de ces essais on peut évaluer à 5 millièmes près le titre d'un alliage.

2064. Description des touchaux. — Généralement on les dispose sous la forme d'une étoile métallique (laiton ou autre alliage) à 5 branches à la pointe desquelles sont soudées de petites rondelles des alliages types (fig. 158). Dans les étoiles de touchaux du commerce les alliages sont habituellement aux titres de 583, 625, 667, 708 et 750.

Il est plus commode d'employer des touchaux ayant la forme d'une tige plate à l'extrémité de laquelle on soude les alliages types². On dispose les diverses lames en éventail ainsi que le montre la figure 159.

2065. Essais d'argent. — On fait également des essais avec des touchaux dont les titres sont 950 et 930 pour le premier titre, et 800,

¹ Il importe que l'alliage dont on cherche le titre soit de même couleur que les touchaux employés. Sans cela les indications de la pierre de touche sont erronées.

² Il est aisé de préparer soi-même, à un demi-millième près, des alliages aux titres voulus, en fondant les proportions nécessaires des métaux constitutifs, dans un petit creuset de graphite, au four à moufle. La fusion des alliages est assez rapide pour que les creusets ne soient pas sensiblement altérés.

780, 740 et 700 pour le deuxième titre. On opère comme pour les essais d'or. Avec une certaine pratique de ces déterminations on obtient le titre de l'argent à 10 ou 15 millièmes près.

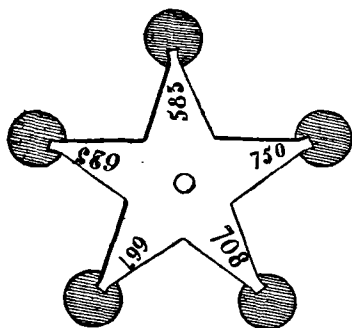


Fig. 158. — Étoile de touchaux.
Environ 2/3 grandeur.

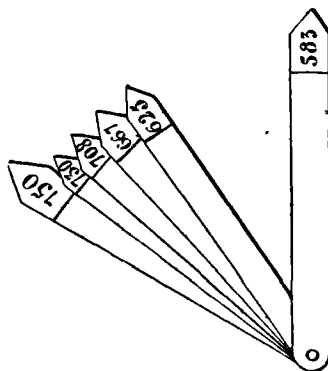


Fig. 159. — Éventail de touchaux.
Environ 1/2 grandeur.

2066. *Essais par le sulfate d'argent.* — Une goutte de ce réactif ne colore pas sensiblement les alliages du premier titre¹, tandis qu'il brunit instantanément les alliages du second titre. La teinte brune produite est d'autant plus foncée que le titre de l'alliage est plus faible.

Préparation du sulfate d'argent : verser goutte à goutte du nitrate d'argent assez concentré dans une solution de sulfate de soude tant qu'il se forme un précipité. Le dépôt blanc est lavé 4 ou 5 fois avec de l'eau distillée, puis versé dans un flacon bouché à l'émeri que l'on remplit d'eau; rajouter de l'eau tant qu'il reste du sel non dissous au fond du flacon.

2067. On peut aussi, suivant les indications de M. GINESTON et de M. ROUBERTIE, faire des essais par touches avec une solution d'acide chromique ou de bichromate de potasse acidifié par l'acide sulfurique. Ces réactifs produisent, sur les alliages qui contiennent de l'argent, un précipité de chromate d'argent, cramoisi, d'autant plus rapidement et d'une couleur d'autant plus foncée que le titre est plus élevé.

Nota. — a. Les alliages blancs exempts d'argent ne donnent aucune réaction.

b. Ce procédé, dont le principe est précisément inverse de celui par le sulfate d'argent, sera utilement employé pour contrôler les indications du réactif argentique.

¹ Titres légaux pour la France :

Or	1 ^{er} titre.	920
	2 ^e —	840
	3 ^e —	750

Argent	1 ^{er} titre.	950
	2 ^e —	800

II. — Dédorage et désargentage.

2068. Dédorage. — Placer les pièces à dédoré dans l'acide sulfurique fort, et froid, auquel on ajoute peu à peu du nitre et du sel marin au fur et à mesure que les pièces se dédoré.

On peut employer aussi le mélange suivant :

Acide sulfurique.	10 parties.
— nitrique.	1 —
— chlorhydrique.	1 —

2069. Dédorage galvanique. — En attachant au pôle positif la pièce à dédoré plongée dans un bain de cyanure de potassium ou d'acide sulfurique fort.

2070. Désargentage. — Immerger pendant dix à quinze minutes les pièces à désargenter dans un bain maintenu à 70 80° C, et composé de :

Acide sulfurique à 66° B	6 parties.
— nitrique à 40° B	1 —

L'argent seul est dissous, le cuivre est à peine attaqué. MM. DESMARRAIS ET CAPAUL désargentent les couverts en les plongeant dans un bain d'acide sulfurique fort auquel on ajoute du nitre en poudre et sec, par petites portions, jusqu'à ce que la couche d'argent soit dissoute. La dissolution est diluée avec de l'eau et additionnée d'acide chlorhydrique qui précipite le chlorure d'argent; ce dernier peut être recueilli et pesé.

III. — Recettes diverses pour reconnaître les alliages d'or.

2071. 1° Pour reconnaître si un objet est doré, on le frotte avec le doigt et une gouttelette de mercure. En présence de l'or il se produit une amalgamation et la goutte de mercure s'étend.

2° Faire tomber une goutte d'azotate de mercure sur le métal. Si c'est de l'or il ne se produit aucune réaction apparente. Avec les autres alliages on obtient un dépôt grisâtre de mercure.

3° Une goutte de chlorure d'or ou de nitrate d'argent posée sur de l'or ne produit aucune coloration; avec l'or faux on obtient une tache brune.

IV. — Distinction de la dorure au feu de la dorure galvanique
(d'après BARRAL).

2072. *α. Dorés galvaniques.* — Traiter l'objet, ou une portion de l'objet par l'acide nitrique qui dissout le métal doré, de telle sorte que la couche de dorure se sépare en une feuille qui est également jaune des deux côtés.

2073. *β. Dorés au feu.* — Traiter de la même façon par l'acide nitrique : la feuille d'or détachée est rougeâtre sur la partie interne ; de plus, regardée par transparence, elle apparaît piquée de petits trous.

V. — Dosage de très petites quantités d'or¹.

2074. Quand on obtient par la coupellation des boutons d'or très petits, il est plus exact de les mesurer au microscope que de les peser.

On apprécie de la sorte des boutons dont le poids peut varier de 0,5 à 0,005 milligramme. Le petit bouton est détaché de la coupelle avec une pointe de canif un peu mouillée à laquelle il adhère, puis porté sous le microscope et mesuré avec une échelle micrométrique.

D'un autre côté, on prépare une gamme de boutons d'or de poids connu en coupellant des poids convenables d'un alliage de plomb et d'or à 1 p. 100 d'or, auxquels on compare les boutons obtenus aux essais. Si le bouton mesuré présente un diamètre d compris entre les diamètres de deux boutons de la gamme D et D' on détermine son poids P d'après celui du bouton dont le diamètre est le plus voisin, par la formule suivante :

$$\frac{d^3}{D^3} = \frac{P}{x} .$$

2075. Nota. — *a.* Si le bouton n'est pas bien sphérique on prend son diamètre moyen.

b. Si le bouton contient de l'argent on fait le départ et on refond l'or pur sur la coupelle.

¹ D'après G. TATE (BERINGER. *A text book of assaying.*)

CHAPITRE XVI

PLATINE ET MÉTAUX DE LA MINE DU PLATINE

SOMMAIRE

Minerais. — Nomenclature. — Composition. — Essais et analyse : 1° par la voie humide ; 2° par la voie mixte.

Produits finis et alliages. — Iridium. — Osmium. — Palladium. — Rhodium. — Ruthénium.

2076. Dosage du platine. — Ce métal est dosé gravimétriquement de deux façons différentes.

a. Sous forme de chloroplatinate d'ammonium qui est pesé tel après dessiccation.

b. A l'état de mousse métallique.

MINERAIS

Nomenclature et composition.

2077. — On trouve exclusivement le platine sous forme de grains métalliques (dont la composition varie beaucoup, suivant la provenance), dans les sables platinifères, *mine du polyxène*.

Le platine natif aussi bien débarrassé que possible de toute gangue contient 70 à 90 p. 100 de platine ; le complément étant fourni par du sable, du fer, des osmiures d'iridium, de l'or, etc.

L'analyse des minerais de platine est généralement faite par la voie humide, on peut aussi employer la voie sèche et la voie mixte.

Essais et analyse des minerais de platine.

Voie humide. — Dosage du platine seul.

2078. Principe. — Le platine est mis en dissolution par l'eau régale. On chasse la majeure partie de l'acide et on ajoute un excès de chlorure d'ammonium et d'alcool. On précipite ainsi du chlorure double de platine et d'ammonium qui peut être :

- 1° Filtré, lavé, séché et pesé sur un double filtre taré ;
- 2° Filtré, lavé, séché et calciné. On obtient ainsi le platine sous forme de mousse.

2079. Mode opératoire. — 1 gramme de minerai est attaqué dans une capsule de porcelaine recouverte avec un entonnoir renversé par 25 à 30 centimètres cubes d'eau régale, on chauffe doucement au bain de sable ou au bain-marie. Quand l'eau régale n'a plus d'action, on la décante et on la verse dans une autre capsule de porcelaine et on recommence l'attaque avec de l'eau régale fraîche. On renouvelle trois fois cette opération jusqu'à ce que le résidu ne paraisse pas diminuer. Alors on étend avec de l'eau, on réunit toutes les liqueurs et on filtre ; le résidu comprend la gangue siliceuse et les osmiures. Les liqueurs contiennent le platine ; elles sont évaporées jusqu'à consistance sirupeuse et on ajoute alors 4 ou 5 grammes de chlorure d'ammonium en solution dans l'alcool étendu de son volume d'eau. Le platine se précipite aussitôt. Dès que le précipité cristallin est séparé, on le recueille :

α. Sur un double filtre taré où il est lavé avec mélange d'eau et d'alcool à volumes égaux, finalement on dessèche à l'étuve et on pèse.

β. Sur un filtre simple et sans cendres où il est lavé comme ci-dessus, puis on le dessèche et on le chauffe tout doucement dans une capsule de platine ; le chloroplatinate est décomposé et il reste finalement de la mousse de platine que l'on pèse.

2080. Remarques. — I. Le chloroplatinate ainsi précipité est rarement pur, sa couleur fournit une indication sur la présence des métaux autres que le platine. S'il est :

- a. — Nettement jaune clair, le précipité ne contient que du platine.
- b. — Jaune orangé, le précipité contient du platine et de l'iridium.
- c. — Chocolat, le précipité peut contenir du platine, de l'iridium et du ruthénium.

2081. Purification du platine. — Si le précipité formé paraît peu chargé en métaux étrangers, on applique la méthode α. Sinon il convient de suivre

le procédé β . Dans ce cas, la mousse obtenue est un mélange de platine, d'iridium et de ruthénium ; on la traite par l'eau régale diluée de deux ou trois fois son volume d'eau qui dissout le platine seul et laisse les deux autres métaux comme résidu. Ces derniers sont recueillis sur filtre et pesés ; on obtient par différence le poids du platine pur.

2082. Nota. — I. On réalisera plus nettement encore, d'après SAINTE-CLAIRE-DEVILLE et DEBRAY, la purification de la mousse de platine-iridium-ruthénium en fondant celle-ci avec cinq ou six fois son poids de plomb dans un creuset de charbon de cornue, le platine s'allie au plomb, l'iridium cristallise dans le métal fondu sans se combiner au plomb.

Le culot est traité par l'acide nitrique dilué qui dissout la majeure partie du plomb et laisse un alliage de plomb et de platine et l'iridium ruthénifère.

On attaque cet alliage par l'eau régale faible qui dissout seulement le platine et le plomb et laisse l'iridium dont on prend le poids. Par différence on obtient la *proportion réelle de platine pur*.

2083. — II. Au lieu de calciner le chloroplatinate ce qui risque d'occasionner de faibles pertes de platine par volatilisation, on peut suivre le procédé déjà indiqué pour le dosage des alcalis (voir § 600), c'est-à-dire dissoudre le chlorure double sur filtre dans l'eau bouillante et recevoir la liqueur jaune dans une solution bouillante de formiate de soude. On recueille et on pèse ensuite le platine métallique.

Analyse complète du minerai de platine.

1° Par la voie humide.

2084. Le minerai, placé dans une cornue de verre tubulée, est attaqué par l'eau régale. Les vapeurs d'acide osmique qui se dégagent sont condensées ; on en retire ensuite l'osmium en neutralisant la liqueur avec de l'ammoniaque, puis on ajoute du sulfhydrate et on évapore à sec ; le résidu est calciné avec du soufre dans un creuset de charbon on obtient de la sorte l'*osmium métallique*.

La liqueur et le résidu de l'attaque dans la cornue sont étendus d'eau et filtrés. Le résidu lavé, séché et calciné légèrement, fournit la teneur totale de la gangue siliceuse ou quartzite et des osmiures d'iridium. Quant à la liqueur, elle contient toutes les parties solubles et fixes du minerai.

2085. a. Examen du résidu. — On dose le sable en fondant le résidu avec 5 grammes d'argent très exactement pesés et 10 grammes de borax dans un creuset de porcelaine. Quand la masse est bien fondue, on coule l'argent dans une petite lingotière, on détache le culot qui est bien

nettoyé et pesé. Si le résidu était exclusivement composé d'osmiures, le bouton représenterait argent + résidu. La perte de poids correspond donc à gangue quartzeuse ou sable scorifié. Il est alors facile de calculer la teneur d'osmiure. En effet :

Résidu — sable = osmiure.

2086. b. *Examen de la liqueur filtrée.* — Celle-ci est évaporée et traitée par le chlorure d'ammonium qui précipite le platine, l'iridium et le ruthénium ; le précipité (α) cristallin est recueilli sur filtre et calciné, il donne une mousse qui est un mélange des trois métaux.

La liqueur (β) contient les métaux non précipitables par le chlorure d'ammonium.

La mousse contenant ces 3 métaux est traitée par l'eau régale faible (HCl 3 parties, AzO³H 1 partie), étendue de 4 fois son volume d'eau, on chauffe au bain de sable et le platine se dissout. Le résidu renferme l'iridium et le ruthénium. On élimine ce dernier en fondant la mousse avec deux fois son poids d'un mélange de nitre et de potasse caustique dans une capsule d'argent et on coule la masse fondue dans une autre capsule d'argent dont le fond baigne dans l'eau froide, puis on traite par l'eau de chlore qui dissout le ruthéniate de potasse en produisant une liqueur rougeâtre. L'iridium reste insoluble sous forme d'oxyde.

Le ruthéniate est traité par 1/10 d'alcool, qui réduit le ruthéniate surtout à chaud, à l'état d'oxyde ; ce dernier est réduit dans un courant d'hydrogène et on obtient du ruthénium métallique ; ce qui permet de calculer l'iridium par différence.

La liqueur β contient le palladium, le rhodium, le cuivre, le fer, etc. ; elle est concentrée et évaporée avec de l'acide nitrique pour décomposer le chlorure d'ammonium. Le résidu est évaporé à sec dans un creuset taré, puis on ajoute du soufre et on chauffe dans un creuset de charbon. Les sulfures de palladium et de rhodium sont décomposés et laissent du palladium et du rhodium tandis que le sulfure de fer et le sulfure de cuivre restent indécomposés. — On fait digérer le résidu à 70° environ avec de l'acide nitrique fort qui dissout le palladium, le fer et le cuivre ; il reste du *rhodium* que l'on pèse. La solution nitrique est évaporée à sec et calcinée au rouge : il en résulte du palladium métallique et des oxydes de fer et de cuivre. Ces derniers sont dissous dans l'acide chlorhydrique ; le *palladium* reste, on le pèse. Enfin on dose le cuivre et le fer dans la liqueur par les procédés ordinaires : précipitation du cuivre par l'hydrogène sulfuré et détermination du fer dans la liqueur filtrée peroxydée.

2087. Remarques. — I. Le platine natif contient parfois des paillettes d'or plus ou moins argentifère que l'on pourra enlever préalablement par amalgamation avec le mercure bouillant. Sinon, l'or se retrouvera avec le rhodium et le palladium dont on le séparera par dissolution des métaux dans l'eau régale et précipitation de l'or par l'acide oxalique. Quant à l'argent on le retrouvera insoluble avec les osmiures et on l'enlèvera par un traitement avec l'ammoniaque étendue.

2088. — II. On fera l'analyse des osmiures par le procédé indiqué plus loin. (Voir *Iridium, Osmium.*)

2° Par la voie sèche.

2089. Dosage du platine. — En opérant sur 5 grammes de minerai que l'on fond, dans un creuset de terre, avec 50 grammes de galène et 75 grammes de plomb granulé ; on ajoute peu à peu du borax et de la litharge, et on obtient de la sorte un culot métallique contenant deux parties distinctes :

- 1° A la partie supérieure un alliage de plomb et de platine ;
- 2° A la partie inférieure les osmiures restés libres.

On couple une portion de l'alliage platine-plomb et on calcule ensuite la teneur de platine dans la totalité de l'alliage. Méthode très laborieuse et peu précise.

3° Par la voie mixte.

2090. D'après *M. Miller (Moniteur Quesneville, août 1896)*. Procédé applicable aux minerais et alliages pauvres.

Les minerais sont traités comme suit :

Prendre :

Minerai	2 parties.
Litharge.	2 —
Carbonate de soude.	2 —
Borax	1 —
Tartre.	1/5 —

Couverture de sel marin et fondre comme pour un essai d'or.

Le culot de plomb ainsi obtenu est martelé (il doit être malléable), puis scorifié de façon à réduire le plus possible son poids. Il est ensuite traité par 200 centimètres cubes d'acide nitrique de densité 1,08 qui dissout le plomb, l'argent, le palladium, le cuivre, le fer, etc., que l'on pourra séparer et doser dans la liqueur filtrée. Quant au résidu R de l'attaque il contient :

L'or, le platine, l'iridium et les osmiures.

Ce résidu R est traité par l'eau régale étendue de trois fois son volume d'eau qui dissout l'or et le platine, on filtre et lave, le résidu R' contient l'iridium et les osmiures.

Dans la liqueur filtrée et concentrée on précipite le platine en ajoutant du chlorure d'ammonium qui produit un précipité jaune de chloroplatinate. Celui-ci est recueilli, séché et pesé, ou calciné et pesé, comme on l'a vu dans la méthode précédente. Quant à l'or, on le sépare dans la liqueur par les procédés connus.

Le résidu R' est traité par l'eau régale concentrée et chaude qui dissout l'iridium et laisse les osmiures inattaqués.

Métal fini, alliages et produits divers.

2091. Avant-propos. — Le platine métallique renferme toujours de l'iridium en proportion plus ou moins importante (environ 2 p. 100) qui lui donne de la résistance et de la dureté sans diminuer sensiblement sa malléabilité.

Pour déterminer la proportion d'iridium que renferme le platine, on dissoudra dans l'eau régale, on précipitera les deux métaux par le chlorure d'ammonium en observant la couleur du précipité de chlorures doubles et en calcinant la mousse, puis on suivra les procédés indiqués pour la purification de la mousse de platine par dissolution avec l'eau régale faible ou fusion avec le plomb; etc.

Les alliages dans lesquels le platine entre pour une proportion notable sont nombreux et importants. Nous présenterons la description des procédés analytiques employés pour l'analyse de ces alliages par la voie sèche (d'après M. RICHÉ), par la voie humide et par la voie mixte.

1° Voie sèche.

Caractères qualitatifs de quelques alliages.

2092. 1° Platine et cuivre. — Alliage traité par l'acide azotique donne une liqueur qui retient en suspension le platine sous forme de poudre noire qui se sépare très facilement.

2093. 2° Platine et argent. — Mêmes caractères que pour le cuivre.

ALLIAGES DE PLATINE ET D'ARGENT

2094. On peut distinguer trois cas :

1° Alliage contenant moins de 80 millièmes de platine. Passer à la coupelle dans les conditions de l'argent ;

2° Alliage contenant de 80 à 200 millièmes de platine. Passer très chaud avec la quantité de plomb d'un essai d'or et finir au milieu du moufle :

3° Alliage contenant plus de 200 millièmes de platine. Repasser au feu avec 1 ou 2 grammes de plomb au fond du moufle.

2095. Essais préliminaires. — Coupeller 0^{sr},100 de l'alliage avec 1 gramme de plomb, passer chaud.

Si le bouton est rond, l'alliage appartient aux deux premières catégories; s'il est plat, il appartient à la troisième. On obtient ainsi : platine + argent.

Les alliages des deux premières catégories sont traités sans addition d'argent, ceux de la troisième sont recouppelés avec un excès d'argent.

Puis le bouton est battu, recuit, laminé et traité dans matras avec acide sulfurique bouillant, pendant dix minutes, pour dissoudre l'argent. On recueille le platine. Cet essai permet d'obtenir argent et platine.

2096. Essai définitif. — Sur 0^{sr},500, en prenant une quantité double de plomb de celle qu'exigerait l'essai d'or; chauffer fortement. Faire deux traitements de dix minutes avec acide sulfurique bouillant. Pour les alliages de la troisième catégorie on ajoute l'argent en quantité suffisante pour obtenir un cornet, soit deux parties d'argent pour une partie de platine. On obtient l'argent par différence :

$$\text{Bouton (Pt + Ag) — Pt} = \text{Ag.}$$

2097. Remarques. — I. Les boutons avec platine sont pointillés.

2098. — II. Avec trois parties d'argent le cornet se briserait.

2099. — III. En faisant le départ avec l'acide azotique on dissoudrait une partie du platine, de plus on obtiendrait le platine en poudre très fine.

2100. — IV. Le bouton retient du plomb; donc, le dosage de l'argent est incertain, car le plomb est dissous dans l'acide.

2101. — V. On peut éviter tous les inconvénients inhérents à l'emploi des matras de verre avec de l'acide sulfurique bouillant en faisant le départ dans un creuset de platine.

Platine, or, cuivre.

2102. S'il y a peu de platine (20 à 30 millièmes) le dosage de l'or n'est pas faussé. Au delà de cette teneur il faut modifier le procédé.

2103. Principe. — Allier le platine à 2 ou 3 parties d'argent et

10 parties d'or. Dans ces conditions le platine se dissout dans l'acide nitrique à la façon de l'argent.

2104. Mode opératoire. — *α.* Pour teneurs de platine de 100 à 150 millièmes. Coupeller 0^{sr},500 de l'alliage avec le double du poids de plomb nécessaire pour l'or et ajouter 2^{sr},500 d'argent. Le bouton de retour est martelé et soumis au départ dans les conditions ordinaires ; le platine se dissout et il reste l'or.

2105. Nota. — Le cornet sera réinquanté et soumis au départ jusqu'à ce que deux pesées consécutives donnent le même poids ; on peut considérer alors que l'élimination du platine est complète.

Un autre essai a été coupellé et traité de la même façon ; mais on fait le départ avec l'acide sulfurique qui laisse Au + Pt. On détermine le cuivre par différence.

2106. β. Pour teneurs de platine supérieures à 150 millièmes. — On prend 0^{sr},500 de l'alliage auquel on ajoute 1 gramme d'or pur et on continue comme pour *α*, sans négliger de tenir compte de la quantité d'or ajoutée, quantité que l'on a prise très forte à dessein pour rendre impossible toute omission.

Platine, or, argent, cuivre.

2107. Coupeller très chaud 0^{sr},500 de l'alliage avec deux fois plus de plomb qu'il n'en faut pour l'or. Bouton = *or, argent, platine.*

Sur le bouton doser, en inquantant s'il y a lieu, platine et or réunis par deux traitements avec l'acide sulfurique. On obtient l'or en faisant le départ avec l'acide nitrique. On a donc : d'un côté, l'argent, l'or, le platine ; de l'autre, l'or et le platine, et enfin l'or seul, ce qui permet de calculer toutes les teneurs. Finalement on aura le cuivre par différence.

2108. Remarques. — I. Dosage de l'or exact. Ceux du platine et de l'argent laissent à désirer.

2109. — II. En l'absence de l'argent l'acide nitrique ne dissout pas très bien le platine.

2° Voie humide.

2110. On pourra suivre avec profit la méthode générale indiquée pour l'analyse des minerais.

Les alliages métalliques, insolubles dans l'eau régale, sont fondus avec cinq fois leur poids de plomb et on obtient ainsi un nouvel alliage

facilement attaquable. Dans certains cas, il sera plus avantageux d'employer des procédés spéciaux dont nous citerons un exemple d'après le dictionnaire de WURTZ.

ANALYSE D'UN ALLIAGE DE PLATINE, IRIDIUM, RHODIUM ET PALLADIUM

2111. Dissoudre dans l'eau régale, évaporer, reprendre avec un peu d'eau, ajouter deux fois le volume de solution alcoolique concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque. On précipite le platine et l'iridium.

Les liqueurs filtrées sont évaporées, il se dépose une nouvelle quantité de platine et d'iridium, on filtre de nouveau. La liqueur contient le rhodium et le palladium. On évapore et on calcine dans l'hydrogène, puis on reprend par l'eau régale faible qui dissout le palladium et un peu de rhodium ; pour enlever ce dernier, on évapore à siccité et on reprend avec de l'eau, puis on ajoute du cyanure de mercure qui précipite le *palladium*. La liqueur filtrée est évaporée et le résidu calciné et chauffé dans un courant d'hydrogène. On obtient le *rhodium*.

2112. Remarque. — Séparation du platine dans un alliage contenant du plomb, de l'argent et du platine.

On attaque l'alliage par l'eau régale et on évapore presque à sec au bain-marie, puis on reprend par l'alcool qui dissout le chlorure platinique et laisse comme résidu les chlorures de plomb et d'argent.

La solution alcoolique de chlorure de platine est additionnée de chlorure d'ammonium, le platine se sépare sous forme de chloroplatinate insoluble.

3^e Voie mixte.

PROCÉDÉ PERRY POUR L'ANALYSE DES ALLIAGES CONTENANT DES MÉTAUX COMMUNS, DE L'ARGENT, DE L'OR, DU PLATINE ET DE L'IRIDIUM

2113. Principe. — Eliminer les métaux communs par la coupellation ; le bouton de retour est traité par l'acide sulfurique fort qui dissout l'argent, on dissout le cornet dans l'eau régale de façon à obtenir l'iridium comme résidu.

2114. Mode opératoire. — Coupeller 0^{gr},100 à 0^{gr},200 d'alliage avec un excès connu d'argent. La perte de poids correspond à la teneur totale des métaux communs. Le bouton de retour est aplati, roulé en cornet et traité par l'acide sulfurique fort. La perte de poids représente l'argent total ; c'est-à-dire l'argent existant plus l'argent ajouté. Connais-

sant la quantité d'argent ajoutée, on obtient par différence l'argent existant.

Le cornet ou la poudre restés comme résidu sont recueillis et pesés ; ils représentent, l'or, le platine et l'iridium. On les fond avec douze fois autant d'argent qu'il y a de platine et on fait deux départs avec l'acide nitrique.

La première fois on prend de l'acide de densité 1,16.

La deuxième — — — — — 1,26.

Le platine se dissout. Le résidu pesé représente l'or et l'iridium, on le dissout dans l'eau régale faible qui laisse l'iridium comme résidu. On pèse ce dernier et on obtient l'or *par différence*.

2115. Remarque. — Pour l'examen des alliages complexes on pourra suivre également la méthode par voie mixte indiquée par M. MILLER (voir § 2090).

Iridium.

2116. Préparation. — Existe dans la mine de platine sous forme de paillettes ou grains d'osmiure d'iridium dont on l'extrait par le procédé DEVILLE et DEBRAY.

L'osmiure en poudre fine est traité par 5 fois son poids de bioxyde de baryum et 1 fois son poids d'azotate de baryum. Chauffer au rouge cerise pendant une heure dans un creuset de terre. La masse refroidie est écrasée et chauffée dans un courant d'oxygène pour expulser la majeure partie de l'acide osmique que l'on recueille en le condensant dans un ballon refroidi.

Le résidu est alors traité par l'eau régale à l'ébullition. Par addition d'acide sulfurique on précipite la baryte, on décante et on évapore, on ajoute un excès de sel ammoniac qui précipite l'iridium, le platine et le ruthénium présents sous forme de chlorure double ; les liqueurs mères contiennent l'osmium, le fer, etc. On lave le précipité avec une dissolution saturée de sel ammoniac, puis on calcine au rouge faible et on obtient une mousse d'iridium que l'on purifie par traitement à l'eau régale faible qui dissout le platine et laisse l'iridium,

Ensuite on fond la mousse d'iridium avec un mélange de nitre et de potasse qui enlève le ruthénium sous forme de ruthéniate de potasse. La mousse d'iridium est agglomérée et fondue au chalumeau oxyhydrique. Par la fusion, les dernières traces d'osmium se dégagent et on obtient l'iridium pur.

2117. *Nota.* — On a vu, relativement à l'analyse des minerais et alliages de platine, la séparation et le dosage de l'iridium. Voir également l'Analyse des osmiures.

Osmium.

2118. *Fabrication.* — Métal de la mine du platine où il existe sous forme d'osmiure d'iridium. Ce composé est chauffé avec du bioxyde de baryum, comme on l'a dit pour la préparation de l'iridium et distillé dans un courant d'oxygène. L'acide osmique obtenu est neutralisé par l'ammoniaque et la solution est précipitée par un courant d'hydrogène sulfuré. Il se forme du sulfure d'osmium que l'on filtre et sèche à basse température, puis on l'introduit dans un creuset de carbone renfermé lui-même dans un creuset de terre et on chauffe à la température de fusion du nickel. Le sulfure d'osmium se décompose et il reste de l'osmium pulvérulent. Ce dernier peut être rendu cristallin ou compact et dur en incorporant le métal à un excès d'étain ou de zinc, puis on traite l'alliage par l'acide chlorhydrique qui dissout l'étain et laisse des cristaux d'osmium. Si l'on a employé le zinc, on distille ce métal et il reste un culot compact et dur d'osmium qui raye le verre.

2119. *Osmiure d'iridium.* — C'est le véritable minerai de l'osmium. Sa composition est variable. Densité comprise entre 16 et 21. D'après DEVILLE et DEBRAY.

Composition des osmiures.

	COLOMBIE	AUSTRALIE	RUSSIE
Iridium	70,40	58,13	64,50
Rhodium	12,30	3,04	7,50
Platine	0,10	»	2,80
Ruthénium	»	5,22	»
Osmium	17,20	33,46	22,90
Cuivre	»	0,15	0,90
Fer	»	»	1,40
	100,00	100,00	100,00

2120. *Dosage de l'osmium.* — Ce métal est transformé en acide osmique par distillation ; recueillir les vapeurs acides dans la potasse, il se forme un osmite de potasse rose violet insoluble dans l'alcool. On

fait digérer cet osmite avec une solution de chlorure d'ammonium et on obtient un chloro-osmite d'ammonium jaune.



Ce dernier est calciné dans un courant d'hydrogène et on pèse l'osmium métallique (FRESENIUS).

2121. Analyse de l'osmiure d'iridium. (DEVILLE et DEBRAY). — Traiter 2 grammes d'osmiure aussi fin que possible par 6 grammes de bioxyde de baryum et 2 grammes azotate de baryte; chauffer au creuset d'argent, reprendre la masse par l'eau, puis par l'acide chlorhydrique et enfin par l'acide azotique et chauffer à l'ébullition jusqu'à disparition de l'odeur d'acide osmique, que l'on peut condenser. La masse est évaporée à sec, reprise par l'eau chaude et on décante pour séparer les paillettes d'osmiure non décomposé (ce qui fait connaître le poids de la matière dissoute); on ajoute de l'acide sulfurique pour précipiter la baryte et on filtre.

La liqueur brune est additionnée de 8 grammes de chlorure d'ammonium, évaporée presque à sec et additionnée d'un excès de sel ammoniac en solution alcoolique. On filtre le chlorure double d'iridium qui est lavé avec du chlorure d'ammonium puis à l'eau alcoolisée et enfin à l'alcool.

On calcine et on obtient l'iridium mélangé de ruthénium. Le rhodium se trouve dans la liqueur sous forme de chlorure soluble.

2122. Remarque. — L'osmiure d'iridium est excessivement dur. On arrive à le pulvériser par fusion avec le zinc puis dissolution de celui-ci dans l'acide chlorhydrique. On obtient une matière pulvérulente noire.

Palladium.

2123. Fabrication. — Métal de la mine du platine. Quand on a retiré le platine de la dissolution dans l'eau régale du minerai par précipitation avec le chlorure d'ammonium, le palladium reste dans la liqueur mère. Celle-ci est acidifiée avec l'acide chlorhydrique et on ajoute du zinc qui précipite à l'état métallique le platine restant, l'iridium, le rhodium, le palladium et le cuivre. On recueille ces métaux qui sont redissous dans l'eau régale, puis on neutralise la liqueur aussi exactement que possible et on ajoute du cyanure de mercure qui précipite le cyanure palladeux en flocons blancs verdâtres, à cause de la présence d'un peu de cuivre.

Pour purifier le cyanure on le recueille et on le dissout dans l'eau régale, puis on ajoute un excès de chlorate de potasse et on évapore à sec en ajoutant de l'acide nitrique. On obtient alors des chlorures doubles de palladium et de potassium insolubles dans l'alcool, tandis que le chlorure double de cuivre et de potassium est soluble dans ce réactif. Il suffit donc d'épuiser la masse avec de l'alcool pour obtenir un sel de palladium pur. Ce chlorure double est calciné à haute température et donne du palladium métallique.

2124. Dosage. — Le palladium est précipité à l'état de cyanure ou d'iodure que l'on calcine et on obtient le palladium légèrement oxydé à la surface. On réduit l'oxyde dans un courant d'hydrogène.

Dosage sous forme d'iodure, par précipitation (par l'acide iodhydrique et non par l'iodure de potassium) en liqueur étendue et recueillir l'iodure sur un filtre taré, dessécher à 80-90° et peser.

DEBOEREIMER sépare le cuivre du palladium en traitant la solution nitrique étendue par un formiate alcalin qui réduit le palladium et non le cuivre.

Essai des alliages de palladium par la voie sèche. (D'après M. RICHE.)

2125. Argent et palladium. — Le bouton obtenu par coupellation présente une particularité bien nette; il est miroité ou cristallisé.

La solution nitrique est brune. Peser le bouton, doser l'argent par voie humide. Le palladium est obtenu par différence.

2126. Or et palladium. — On dose l'or comme pour l'alliage or-platine deux inquartations suffisent.

Pour doser le palladium on fait le départ avec l'acide sulfurique; arrêter lorsqu'il y a coloration. Essai approximatif. Il vaut mieux doser le palladium par l'iodure de potassium ou le cyanure de potassium et calciner pour obtenir Pd métallique.

2127. Argent, or, palladium. — Coupeller 0^{gr},500 avec un excès d'argent, plus 4 à 6 parties de plomb. Départ avec l'acide nitrique, il reste l'or.

Doser le palladium par voie humide, on a l'argent par différence.

2128. Exemple :

Argent	850
Or	50
Palladium	100
	1 000

Rhodium.

2129. Extraction de la mine du platine (procédé DEVILLE et DEBRAY). — Le rhodium se trouve en majeure partie dans les liqueurs mères dont on a séparé le chlorure double de platine et d'iridium. On précipite les métaux lourds par addition de zinc et on fond le précipité noir ainsi obtenu avec une partie de plomb et deux parties de litharge. Le plomb s'allie aux métaux du platine. On attaque le culot, laminé, par l'acide azotique et on dissout le plomb, le cuivre, le palladium. Le résidu est traité avec 5 parties de bioxyde de baryum et chauffé pendant une heure. Puis on dissout dans l'eau régale en condensant les vapeurs d'acide osmique. On ajoute à la liqueur la quantité suffisante d'acide sulfurique pour précipiter la baryte. On filtre et la liqueur est additionnée d'un peu d'acide azotique et d'un grand excès de chlorure d'ammonium et on évapore à 100° C. On lave la masse saline avec une solution concentrée de chlorure d'ammonium pour extraire le rhodium. Quand la liqueur passe incolore, on évapore à sec avec un grand excès d'acide azotique pour détruire le chlorure d'ammonium. On humecte d'acide azotique et de sulfure d'ammonium, puis on détache le résidu qui est calciné au rouge vif avec 3 ou 4 parties de soufre. On obtient le rhodium.

2130. Dosage. — Voir *Analyse des minerais de platine*.

Ruthénium.

2131. Extraction (1° d'après CLAU). — On le retire des osmiures d'iridium. Les osmiures sont fondus dans un creuset d'argent avec leur poids de potasse et deux fois leur poids de nitre. On chauffe pendant une heure, puis on vide la masse fondue dans une capsule en fer et on reprend avec un grand excès d'eau. Laisser reposer pendant quatre jours dans un flacon bien bouché. Il se forme de l'oxyde d'iridium et la liqueur contient le ruthéniate de potasse avec l'osmiate de potasse.

La liqueur est acidifiée avec l'acide azotique et on en sépare de l'oxyde de ruthénium contenant 15 à 20 p. 100 d'osmium. On distille avec de l'eau régale en condensant les vapeurs d'acide osmique.

Le résidu de la distillation est additionné de chlorure d'ammonium et on porte à l'ébullition pour séparer le chlorure double de ruthénium

et d'ammonium *brun chocolat*, lequel est calciné en vue d'obtenir du ruthénium.

2132. 2° D'après DEVILLE et DEBRAY. — Les osmiures d'iridium sont désagrégés par fusion avec le zinc et chauffés avec 3 parties de bioxyde de baryum et 1 partie d'azotate de baryte. Projeter dans l'eau contenant 3 p. 100 d'acide chlorhydrique, ajouter ensuite une partie d'acide nitrique et deux parties d'acide sulfurique et on laisse déposer, puis on distille pour chasser l'acide osmique.

La liqueur restante est additionnée de chlorure d'ammonium et on évapore au bain-marie; on lave avec du chlorure d'ammonium jusqu'à liqueur claire (élimination du rhodium). Le résidu (chlorures doubles d'iridium, de ruthénium et d'ammonium) est calciné, et on obtient l'iridium et le ruthénium.

Séparer le ruthénium par fusion comme ci-dessus (potasse et nitre), la liqueur de ruthéniate est traitée par l'acide azotique ou carbonique, et on obtient le bioxyde de ruthénium qui est calciné dans un creuset de plumbagine, puis fondu sur une coupelle de chaux au chalumeau oxydrique.

2133. *Dosage et séparation.* — Voir *Analyse des minerais de platine.*

CHAPITRE XVII

PLOMB

SOMMAIRE

Minerais. — *Nomenclature.* — Essai et analyse des minerais de plomb : 1° par la voie sèche. Détermination du plomb et de l'argent ; 2° par la voie humide : dosage du plomb seul. — Analyse complète des principaux minerais de plomb. — Marché des minerais de plomb.

Produits finis et produits intermédiaires. — Plomb d'œuvre et plomb marchand. — *Produits spéciaux* : plombs durs.

Alliages. — Soudure. — Caractères d'imprimerie. — Plomb de chasse. — Métaux anti friction. — Scories : essai par la voie sèche et par la voie humide.

Annexes. — Examen de la litharge et du minium.

MINERAIS

2134. Nomenclature. — De tous les minerais de plomb, le plus important, et de beaucoup, est la *galène* ou sulfure de plomb (PbS), contenant à l'état de pureté :

Pb	86,55
S	13,45
	<hr/>
	100,00

La galène est presque toujours argentifère. La proportion d'argent qu'elle renferme varie de 30 grammes à 7 ou 8 kilogrammes par tonne.

Parmi les autres minerais, nous citerons :

La *cérusite*, ou plomb carbonaté contenant :

PbO	83,50
CO ²	16,50
	<hr/>
	100,00

La *bournonite*, la *boulangérite*, la *jamesonite* qui sont des minerais de plomb sulfurés antimonio-cuprifères;

La *phosgénite*, ou plomb chloro-carbonaté;

La *pyromorphite*, ou plomb phosphaté;

L'*anglésite*, ou plomb sulfaté, etc.

2135. Dosage du plomb. — Ce métal pourra être dosé de diverses manières, savoir :

α. Gravimétriquement, sous forme de sulfate.

β. Volumétriquement, au moyen du chromate de potasse.

γ. Electrolytiquement.

δ. Colorimétriquement, au moyen de l'hydrogène sulfuré.

Essais et analyse des minerais de plomb.

1° Par la voie sèche.

2136. Avant propos. — Au point de vue des essais par la voie sèche, les minerais de plomb peuvent être divisés en deux catégories.

1^{re} catégorie : Comprenant tous les minerais dont le plomb est associé au soufre, au phosphore et à l'arsenic.

2^e catégorie : Comprenant tous les autres minerais, dans lesquels le plomb est à l'état oxydé (comme dans les carbonates et les oxydes) et qui ne contiennent pas de phosphore ou d'arsenic.

ESSAI DES MINERAIS DE LA PREMIÈRE CATÉGORIE

2137. A. Essai au creuset de terre. Principe. — Les minerais de cette catégorie sont essayés avec le carbonate de soude comme fondant et le fer comme réducteur, ce dernier étant ajouté sous la forme d'une baguette, lame, etc.

Prendre :

Mineral	25 grammes.
Carbonate de soude	20 —
Tartre	2 —

Mélanger le tout et l'introduire dans un creuset de terre en mettant comme couverture 5 grammes de carbonate de sodium. Placer dans le creuset, à cheval sur les bords de façon que l'une des branches plonge dans le creuset, une lame de fer pliée en forme d'U¹.

Le creuset couvert est mis au feu et chauffé progressivement jusqu'au

¹ On emploie une lame peu épaisse, telle qu'un bout de cercle de tonneau, afin que l'on puisse fermer le creuset tout en laissant la lame en place.

rouge, en ayant soin de fermer l'ouverture du four pour opérer autant que possible dans une atmosphère privée d'air.

Après avoir chauffé pendant quinze minutes, agiter la matière fondue avec la lame de fer, sortir le creuset et agiter de façon à ramener dans la masse fondue tous les globules de plomb qui pourraient adhérer aux parois; fermer le creuset et le remettre au feu eu laissant la barre de fer en place. Après dix minutes de chauffage la charge doit se trouver en fusion tranquille, aucune bulle de gaz ne doit se dégager, ce qui montre que la réduction est achevée. On retire la lame de fer en faisant retomber dans la scorie tout globule de plomb qu'elle pourrait entraîner; on retire le creuset du feu et on verse son contenu dans un moule hémisphérique.

Après refroidissement, on sépare le culot dont on détache le laitier par un martelage soigné sur une enclume bien propre, de façon à transformer le culot en un prisme octogonal fortement écrasé que l'on pèse.

Si l'essai a été bien conduit, le culot de métal doit être doux et malléable. Si le bouton est recouvert d'un enduit brillant de sulfure de plomb, la réduction est incomplète. D'un autre côté, s'il est dur et brillant on peut conclure à la présence de l'antimoine ou de l'arsenic.

2138. Nota. — Il faut avoir soin de ne pas chauffer à une température trop élevée, d'éviter l'accès de l'air et de ne pas prolonger trop longtemps le chauffage.

2139. B. Essai au creuset de fer. — On prendra à cet effet un creuset de fer forgé ou en fonte¹; avec les creusets de fonte il faudra éviter tout coup de feu intempestif qui pourrait déterminer la fusion du creuset.

Minerai	25 grammes.
Carbonate de soude	50 —
Tartre	5 —

Mélanger soigneusement le tout et l'introduire dans le creuset de fer préalablement chauffé au rouge et retiré du feu. Saupoudrer la surface avec un mélange de carbonate de soude et de borax.

Placer le creuset dans le four en l'entourant bien de coke et chauffer à une température modérée pendant quinze à vingt minutes. Avec une baguette de fer on détache tous les grains métalliques qui pourraient adhérer à la paroi du creuset et on les fait tomber dans la masse fon-

¹ Les creusets en fer forgé sont plus coûteux; mais ils durent plus longtemps que les creusets de fonte.

due, puis on donne un petit coup de feu et on sort le creuset lorsque la masse est en fusion tranquille; on verse la matière fondue dans un moule hémisphérique, etc., comme ci-dessus.

Il faut s'assurer si des grains de plomb ne sont pas restés attachés aux parois du creuset. Dans l'affirmative, on les recueille et on les réunit au bouton principal.

2140. Nota. — Avant d'employer le creuset pour un nouvel essai, on le porte au rouge pour détacher les écailles d'oxyde qui se sont formées.

2141. Remarque. — Au lieu de gratter les parois du creuset pour détacher les grains de plomb, il est beaucoup plus sûr d'opérer comme suit : on travaille avec le registre du four à moitié ouvert pour obtenir dans le four une température moyenne et convenable grâce à laquelle la masse est en fusion assez tranquille. Les grains de plomb qui se trouvent sur les parois s'y sont fixés pendant la période de fusion, c'est-à-dire au moment où la masse présentait un volume plus grand que celui qu'elle occupe après fusion. Si donc, par un artifice quelconque, on peut arriver à remettre ces globules de plomb en contact avec la scorie fondue, celle-ci les détachera et les entraînera dans le bain de plomb formé au fond du creuset. Pour cela, on *fait monter* l'essai, c'est-à-dire que l'on détermine la formation d'une mousse en activant le chauffage par l'ouverture du registre que l'on ferme lorsque la matière menace de déborder. Au besoin on renouvelle deux ou trois fois cette manœuvre, puis on achève comme ci-dessus.

2142. Essai de la pyromorphite (ou plomb phosphaté)¹. — Ce minerai sera essayé au creuset de terre.

Minerai	20 grammes.
Carbonate de soude	25 —
Tartre	7 —
Spath fluor.	5 —

Le tout est bien mélangé et introduit dans le creuset; on couvre avec 5 grammes de borax. On met le creuset au feu et on chauffe progressivement de manière à obtenir une température rouge vif. Lorsque la fusion est complète, ce qui demande généralement de dix à quinze minutes, on retire le creuset du feu et on verse son contenu dans un moule métallique, etc.

2143. Méthode d'essai par le carbonate de potassium (suivie dans le Hartz supérieur). — Mélanger intimement 5 grammes de minerai finement pulvérisé avec 4 ou 5 fois son poids de carbonate de potassium et

¹ Les fonds de coupelle dans lesquels on veut rechercher l'argent entraîné seront fondus avec cette même charge.

introduire le tout dans un petit creuset de Hesse en couvrant la mixture d'une couche de sel commun décrépité épaisse de 5 à 6 millimètres. On ferme le creuset avec son couvercle, et on le place dans un four à moufle porté à une très haute température et dont on tient la porte fermée pour éviter l'accès de l'air. Dans vingt à trente minutes la masse est parfaitement fondue ; à ce moment on ferme partiellement le registre et on ouvre la porte du moufle pour abaisser la température de telle façon qu'il ne se dégage plus de vapeurs du creuset. On maintient pendant quinze minutes cette basse température ; puis, en ouvrant le registre et en fermant la porte du four on revient à la chaleur primitive que l'on maintient pendant quinze minutes. Après quoi l'on retire le creuset ; on le laisse refroidir, on le casse et on en extrait le petit culot de plomb qui doit être bleuâtre, doux et malléable. Quant à la scorie, si elle est souffreuse et parsemée de petits grains métalliques, cela prouve qu'il y a eu insuffisance de flux ou de chaleur. Si elle est vitreuse et brillante on aura trop chauffé ce qui aura déterminé la scorification d'une partie du plomb.

2144. Nota. — On pourra essayer les mattes, les fumées, les scories, etc., par cette méthode, mais il faudra, pour cela, ajouter du borax et du charbon de bois en poudre. De plus, il faudra prolonger pendant quarante-cinq minutes environ la durée de la première période de chauffage.

ESSAI DES MINÉRAIS DE LA SECONDE CATÉGORIE

2145. Opération très simple ; il suffit, en effet, d'ajouter assez de flux réducteur pour ramener tout le plomb à l'état métallique.

Prendre :

Minerai	20 grammes.
Carbonate de soude.	30 —
Tartre	10 —

ou bien

Minerai	20 grammes.
Carbonate de soude.	30 —
Charbon de bois	1 —

Le mélange parfait de ces matières est placé dans un creuset de terre dont il ne doit occuper que la moitié de la capacité ; on met une couverture de 5 à 6 millimètres d'épaisseur de sel commun.

Introduire dans le four et chauffer progressivement jusqu'à ce que la masse soit bien fondue. A ce moment on donne un coup de feu et on

retire le creuset auquel on imprime un petit mouvement de rotation afin de recueillir avec la scorie les grains de plomb qui peuvent se trouver sur les parois, pour n'obtenir qu'un seul culot. Couler le tout dans un moule hémisphérique, en fonte, enduit de plombagine. On peut aussi laisser refroidir le creuset et le casser pour en extraire le culot de plomb qui est nettoyé et pesé.

Si l'essai a été bien conduit, la scorie refroidie présentera une surface unie concave et brillante.

Observations diverses relatives aux essais par la voie sèche.

ESSAI DES GALÈNES AU CREUSET DE FER

2146. — D'après M. GUILLAUME, à l'obligeance duquel nous devons ces renseignements, les charges suivantes donnent de très bons résultats au creuset de fer.

2147. 1° *Galènes riches* (contenant 30 à 80 p. 100 de plomb).

Prendre :

Pour	{	Minerai	25 grammes.
la charge.		Carbonate de soude	30 —
		Borax	10 —
		Tartre brut.	5 —

Mettre :

Comme	{	Carbonate de soude	50 —
couverture.		Borax	10 —

2° *Matières très chargées en silice.*

(Environ 80 p. 100 de silice et 10 à 15 p. 100 de plomb.)

On ajoute 25 grammes de litharge dont on connaît le titre et on modifie la charge comme suit de manière à entraîner tout l'argent dans le culot de plomb.

Prendre.

Pour	{	Minerai	25 grammes.
la charge.		Litharge	25 —
		Carbonate de soude ¹	40 —
		Borax	10 —
		Tartre	5 —

¹ La proportion de carbonate de soude ajoutée sera proportionnelle à la quantité de silice existant dans la matière. Il faudra mener rapidement ces essais en chauffant un peu plus fort que pour les essais habituels.

Mettre :

Comme	{	Carbonate de soude	60 grammes.
couverture.	{	Borax	10 —

2148. Nota. — On opère en double ; les culots de plomb obtenus ne doivent pas présenter des écarts de poids supérieurs à 0^r,100.

Ces culots sont coupellés pour argent.

VALEUR DES RÉSULTATS FOURNIS PAR LA VOIE SÈCHE

2149. Ces essais, d'une exécution facile, permettent aussi la détermination de l'argent¹. Les teneurs de plomb trouvées par la voie sèche sont toujours inférieures aux teneurs réelles obtenues par la voie humide, par suite de la volatilisation d'une partie du plomb et du sulfure de plomb. De plus, le plomb est aussi scorifié partiellement. Tous les efforts de l'essayeur devront tendre à opérer à une température aussi basse que possible, tout en assurant la réduction complète du minerai.

En fondant les minerais au creuset de terre, les écarts observés peuvent atteindre 2 à 3 unités de plomb.

2150. Exemple (d'après M. BERINGER). — Essais en double au creuset de terre sur 25 grammes de galène à 73,3 p. 100 de plomb.

Obtenu :

Premier essai, culot de plomb 17 gr. 5 correspondant à 70 p. 100 de plomb.

Deuxième essai, culot de plomb 17 gr. 6 correspondant à 70,4 p. 100 de plomb.

Au creuset de fer on obtient généralement une teneur de plomb supérieure d'une unité à celle que donne l'essai par le creuset de terre (M. BERINGER).

D'après M. GUILLAUME, qui possède une très longue pratique de ce genre d'opérations, les résultats obtenus au creuset de fer avec des essais bien conduits ne s'éloignent pas de plus de 0,50 à 1 p. 100 de la teneur réelle trouvée par la voie humide.

ESSAIS COMPARATIFS SUR UN MÊME MINERAI DE PLOMB²

2151. Opéré sur une galène de teneur moyenne qui a été essayée au

¹ L'essai par la voie sèche comme il vient d'être dit, en coupellant le culot de plomb fournit le meilleur dosage de l'argent dans les galènes et autres minerais pauvres.

² Par M. GUILLAUME.

creuset de fer avec la charge indiquée ci-dessus pour les galènes riches ;
on a pris :

Minerai	25 grammes.
Carbonate de soude	25 —
Borax	10 —
Tartre	5 —

avec une couverture de 50 grammes de carbonate de soude et 10 grammes de borax.

2152. Premier essai. — Opéré à une température plutôt forte que faible, à registre ouvert pendant toute la durée de l'opération. La matière en fusion a été agitée avec une spatule de fer et on a sorti le creuset dès qu'on a cessé d'apercevoir des gouttelettes de plomb sur la spatule.

Obtenu : Plomb, 41,48 p. 100.

2153. Deuxième essai. — En opérant dans les mêmes conditions que pour le premier essai, mais en sortant l'essai un peu plus tard.

Obtenu : Plomb, 41,60 p. 100.

2154. Troisième essai. — En opérant comme pour les deux premiers essais, mais en laissant au feu de 1x minutes de plus que pour le second essai.

Obtenu : Plomb, 42,04 p. 100.

2155. Quatrième essai. — Comme le troisième.

Obtenu : Plomb, 41,28 p. 100.

2156. Cinquième essai. — En opérant comme précédemment, mais à registre ouvert pendant toute la durée de l'opération, de façon à produire une température plus élevée que dans les essais un à quatre.

Obtenu : Plomb, 40,40 p. 100.

2157. Sixième essai. — Conduit comme le premier essai. *On fait monter* l'essai et on retire aussitôt.

Obtenu : Plomb, 41,50 p. 100.

Donc, pour les essais menés d'une manière à peu près normale, les teneurs de plomb trouvées ont varié de 41,28 à 42,04 p. 100.

2158. Remarque. — D'après BALLING, les écarts tolérés à l'usine de PRZIBRAM pour les essais de plomb par la voie sèche sont :

2 p. 100 pour les teneurs inférieures à 50 p. 100.
3 — — — — — supérieures à 50 —

2° Par la voie humide.

A. — DOSAGE DU PLOMB

2159. Mise en dissolution ou séparation du plomb. — Bon nombre de procédés ont été proposés, pour dissoudre ou pour séparer, sous une forme nettement définie, le plomb que contiennent les minerais.

Pour les minerais oxydés autres que le sulfure, le problème est simple; il suffit de les traiter par l'acide nitrique afin d'obtenir une solution d'azotate de plomb sur laquelle on effectue les opérations subséquentes.

Pour les minerais sulfurés, c'est-à-dire pour la galène qui constitue la masse principale des minerais de plomb, les modes opératoires suivants pourront convenir :

2160. 1° Traitement par l'acide nitrique. — Le plomb et le soufre sont oxydés et produisent du sulfate de plomb qui reste mélangé à la gangue. On sépare la matière insoluble par filtration, et on dissout le sulfate de plomb, sans porter atteinte à la gangue, de diverses façons;

a. Par traitement avec l'acide chlorhydrique chaud, qui produit un chlorure de plomb assez facilement soluble;

b. Par les acétates et les tartrates alcalins, en solution concentrée et chaude, qui dissolvent le sulfate plombique;

c. Par les alcalis caustiques fixes (potasse et soude) qui agissent de la même façon que les acétates.

Le sulfate de plomb entré en dissolution est reprecipité et pesé; on détermine la gangue par différence.

2161. 2° Traitement par l'acide chlorhydrique. — Le sulfure de plomb est attaqué par cet acide, surtout à chaud, en produisant de l'hydrogène sulfuré et du chlorure de plomb. Ce dernier se dépose et entrave la réaction. Pour éviter cet inconvénient, il suffit d'ajouter, dans la capsule où l'on fait l'attaque, un morceau de zinc qui décompose le chlorure de plomb à mesure qu'il se forme et détermine un dépôt de plomb métallique. De cette façon, l'attaque se poursuit sans obstacle, et il suffit de séparer le plomb, puis de le dissoudre dans l'acide nitrique pour le doser par l'un des procédés qui seront indiqués ci-dessous.

Nota. — Le zinc, employé comme agent de précipitation, renferme presque

toujours du plomb dont il faut tenir compte. Il vaut mieux le remplacer par l'aluminium qui, par suite même des conditions de sa fabrication, est exempt de plomb.

2162. 3° *Traitement par l'acide iodhydrique* (suivant les indications du professeur *Rud. Benedikt*). — En principe, la galène est traitée par l'acide iodhydrique qui transforme le sulfure en iodure de plomb. Ce dernier est dissous dans l'acide nitrique. On chasse l'excès d'iode et on dose le plomb dans la solution de nitrate de plomb.

Nous relaterons un peu plus loin (voir § 2173 et suiv.) le *modus operandi* qu'il convient de suivre pour mener à bonne fin le dosage très précis du plomb par cette méthode originale et nouvelle signalée à l'attention des chimistes par *M. L. de Koninck*.

2163. Remarque. — Il est évident que si les minerais à examiner contiennent des métaux étrangers capables de nuire à l'exactitude des résultats, ils devront être séparés par les moyens habituels.

Le meilleur moyen consistera à précipiter le plomb sous forme de sulfate dont on éliminera les oxydes d'étain et d'antimoine, ainsi que l'arsenic par l'action des sulfures alcalins.

2164. Nota. — Le plomb que renferment les minerais étant mis en solution nitrique ou autre, est dosé par l'un des procédés suivants.

a. Gravimétriquement.

2165. 1° *Sous forme de plomb métallique.* — Dans la solution chlorhydrique contenant le plomb, on immerge une baguette de zinc, bien décapée, que l'on maintient dans la liqueur jusqu'à ce que tout le plomb soit déposé.

L'éponge de plomb est agglomérée, lavée rapidement à l'eau bouillante, desséchée et pesée.

2166. Remarque. — Le plomb ainsi séparé s'oxyde facilement. RÖSSLER a proposé l'emploi d'un artifice très ingénieux pour éviter l'oxydation. Il incorpore l'éponge fondue à une quantité connue d'alliage de Wood (20 p. Bi + 10 p. Pb + 5 p. Sn + 3p. Cd. Point de fusion 63° C). A cet effet, le liquide acide qui contient l'éponge de plomb, est neutralisé par un lait de carbonate de chaux précipité. On ajoute un culot pesé d'alliage de Wood correspondant à deux ou trois fois le poids présumé du plomb, et on chauffe la liqueur. L'alliage fond; avec une baguette, on lui incorpore le plomb, puis on verse le tout dans l'eau froide. Le culot se solidifie. On le purifie en le fondant de nouveau dans une petite quantité d'eau distillée. Finalement, on laisse solidifier le culot, on le dessèche et on le pèse. Si du poids total on retranche celui du culot d'alliage ajouté, on obtient par différence la quantité de plomb absorbé.

Ce procédé, essayé dans le laboratoire de M. de KONINCK, a donné des résultats satisfaisants.

2167. 2° Sous forme de sulfate. — C'est le procédé le plus fréquemment employé. La solution, exempte d'acide chlorhydrique, est additionnée d'un excès d'acide sulfurique, et on évapore jusqu'à production d'abondantes vapeurs d'acide sulfurique. On laisse refroidir, on étend avec de l'eau ; le sulfate de plomb, très lourd, se dépose rapidement. On filtre par décantation, puis on fait tomber le précipité sur le filtre et on le lave avec de l'eau distillée contenant 1 à 2 p. 100 d'acide sulfurique. On termine par un lavage à l'eau alcoolisée, puis à l'alcool. On fait dessécher le filtre, dont on sépare aussi bien que possible le sulfate de plomb. Le filtre est incinéré à part dans une capsule de porcelaine. Aux cendres qu'il a laissées, on joint le sulfate de plomb et on calcine au rouge cerise. $\text{PbSO}_4 \times 0,6832 = \text{Pb}$.

2168. Nota. — On peut aussi recueillir le sulfate de plomb sur un double filtre taré que l'on dessèche et que l'on pèse. Cette manière d'opérer est moins précise que la calcination.

β. *Electrolytiquement.*

2169. Le plomb devra se trouver en solution nitrique fortement acide (10 p. 100 au moins d'acide nitrique libre). On opérera dans l'appareil électrolytique de M. RICHE en reliant le cône au pôle positif d'une source d'électricité pouvant produire un courant de 2 volts et une intensité de 1 à 2 ampères par décimètre carré (un élément BUNSEN par exemple). En maintenant l'électrolyte à une température de 70° C. environ, la précipitation est rapide, quelques heures suffisent. Siphonner le liquide, sans interrompre le courant, en remplaçant constamment par de l'eau distillée la liqueur qui est enlevée. Retirer le cône qui est lavé à l'eau, puis à l'alcool et desséché ensuite à l'étuve à 180 C°. Peser le plomb qui s'est déposé sous forme d'un enduit brun noir adhérent d'oxyde plombique. $\text{PbO}_2 \times 0,8661 = \text{Pb}$.

2170. Nota. — Éviter l'emploi d'un courant trop fort qui rendrait le dépôt peu adhérent.

Il est difficile de doser, par ce procédé, des quantités importantes de plomb : mais il convient très bien pour la détermination de faibles teneurs.

Le cuivre et l'argent, s'ils existent dans l'électrolyte, se déposeront au pôle négatif et ne nuiront en rien à l'exactitude du dosage.

γ. *Volumétriquement.*

2171. Le plomb est mis en solution acétique, puis on y ajoute un

léger excès de chromate de potasse et on porte à l'ébullition. Le plomb se sépare sous forme de chromate de plomb grenu et lourd. On fait, avec la solution, un volume déterminé dont on prélève une partie aliquote dans laquelle on évalue colorimétriquement la quantité de chromate ajoutée en excès¹.

δ. *Colorimétriquement.*

2172. Méthode destinée à évaluer de très petites quantités de plomb ; elle est basée sur la coloration brune que produit, en liqueur très diluée, une addition d'hydrogène sulfuré en solution aqueuse.

La quantité de plomb contenu dans 50 centimètres cubes de liqueur doit être supérieure à 0,1 milligramme et inférieur à 0,5 milligramme. On emploie comme liqueur type une solution à peu près neutre de nitrate de plomb, dont 1 centimètre cube contient 0,1 milligramme Pb.

ANNEXE

Dosage du plomb dans la galène et le sulfate plombique par dissolution de ces minerais au moyen de l'acide iodhydrique².

2173. Principe. — Traiter le minerai par l'acide iodhydrique qui dissout le sulfure ou le sulfate de plomb en produisant de l'iodure de plomb. Ce dernier est dissous par l'acide nitrique et on dose le plomb, dans la solution nitrique, par précipitation avec l'acide sulfurique et pesée du sulfate de plomb.

2174. Mode opératoire : 1° *Pour la galène.* — On pulvérise la galène autant qu'il est nécessaire pour l'obtention d'un échantillon homogène et d'une prise d'essai exacte ; on en pèse une quantité convenable, on l'introduit dans une capsule en porcelaine, on la couvre d'un peu d'eau et on la traite par quelques centimètres cubes d'acide iodhydrique commercial (poids spécifique 1,7). Si l'on néglige d'ajouter d'abord de l'eau et que l'on traite directement par l'acide de la concentration indiquée, il se produit une vive effervescence.

La capsule étant munie d'un obturateur, on la chauffe au bain-marie ; après quelques minutes, l'attaque est complète ; on enlève l'obturateur,

¹ Cette méthode dont nous indiquons seulement le principe est décrite avec tous les détails voulus dans l'ouvrage de MM. BERINGER, p. 173-276.

² D'après M. RUD BENEDIKT. *Chemiker Zeitung*. 16, 43 (1892).

on le rince, si c'est nécessaire, et l'on évapore à siccité. Après refroidissement, le résidu est traité par de l'acide nitrique dilué de 5 à 10 fois son volume d'eau ; on couvre la capsule et on chauffe de nouveau au bain-marie. L'acide décompose l'iodure plombique et met l'iode en liberté.

Lorsque l'oxydation est terminée, on découvre la capsule, on évapore de nouveau à siccité, on humecte le résidu par de l'acide nitrique dilué, on reprend par de l'eau et on filtre pour enlever les matières insolubles. La totalité du plomb passe sous forme de nitrate dans le filtrat ; on l'y dose par le procédé habituel, en le précipitant par l'acide sulfurique.

Dans le cas d'analyses qui réclament toute l'exactitude possible on peut soumettre le résidu insoluble à un second traitement par l'acide iodhydrique ; mais ce ne sera que très rarement nécessaire.

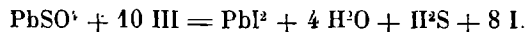
Une galène de Przi Bram traitée par la méthode ci-dessus a fourni les résultats suivants :

I. 0^{gr},5005 de galène ont donné 0^{gr},6255 de sulfate plombique correspondant à 85,37 p. 100 de plomb ou 98,57 p. 100 de galène pure.

II 0^{gr},4728 de galène ont donné 0^{gr},5925 de sulfate soit 85,59 p. 100 de plomb ou 98,55 p. 100 de galène.

M. LÉOP. GANS a analysé un minerai mélangé contenant, outre la galène, des sulfures de cuivre, de zinc et d'antimoine, avec 13,89 p. 100 de gangue ; il a opéré, d'une part, selon une méthode ancienne ; d'autre part, au moyen d'acide iodhydrique. En traitant directement par l'acide nitrique, évaporant avec de l'acide sulfurique et extrayant le sulfate de plomb par l'acétate d'ammoniaque à plusieurs reprises, on a obtenu 51,41 p. 100 de plomb ; au moyen du procédé BENEDIKT il en a trouvé 51,30 p. 100.

2175. 2° Pour le sulfate plombique. — La transformation du sulfate plombique en nitrate s'effectue tout aussi aisément que celui du sulfure. Ici l'acide iodhydrique agit comme réducteur selon la formule



Il se produit donc une grande quantité d'iode libre. Pour opérer, on traite la substance dans un petit gobelet, par un peu d'eau et de l'acide iodhydrique, et l'on chauffe modérément. Après quelques minutes, tout est dissous. En même temps un dépôt de soufre se produit sur les parois du vase, par suite de l'action de l'iode libre sur l'acide sulfhydrique, on laisse refroidir, on fait passer, au moyen d'eau, le contenu

du gobelet dans une capsule, on évapore à siccité et on continue comme pour le traitement de la galène.

Si, après l'évaporation avec l'acide nitrique dilué, il reste de l'iode dans le résidu, après avoir chassé complètement l'acide, on ajoute quelques centimètres cubes d'alcool, on évapore de nouveau au bain-marie, on reprend par de l'acide nitrique, puis par de l'eau et on filtre.

On peut éviter la mise en liberté d'iode pendant l'attaque et, par conséquent, aussi le dépôt de soufre sur la paroi du vase, en ajoutant à la substance, que ce soit du sulfure ou du sulfate, dès le début de l'opération, un peu de phosphore rouge en suspension dans de l'eau, celui-ci, agissant sur l'iode, régénère l'acide iodhydrique, à mesure de sa décomposition.

Lors du traitement par l'acide nitrique, le phosphore est finalement transformé en acide phosphorique qui est sans influence sur le dosage du plomb.

0^{sr},5795 de sulfate plombique, obtenu par précipitation, puis calciné, ont donné, après transformation en nitrate comme ci-dessus et reprécipitation, 0^{sr},5791 soit 99,93 p. 100.

Analyse complète des minerais de plomb.

2176. Avant-propos. — Les espèces les plus communément soumises à l'analyse sont les *sulfures*, les *carbonates* et les *oxydes*. On a quelquefois à analyser des sulfates.

2177. Sulfures de Pb ou galènes. — 1 à 2 grammes de minerais sont attaqués par de l'acide nitrique fumant. Si l'acide est suffisamment concentré et la matière suffisamment porphyrisée, tout le soufre est oxydé. On laisse refroidir, on ajoute quelques centimètres cubes d'acide sulfurique et on évapore presque à sec. On reprend par 50 centimètres cubes d'eau et on filtre.

a. Le résidu séparé par filtration est calciné et pesé. On a ainsi le Pb à l'état de *sulfate*, puis la gangue (silice ou sulfate de baryte).

b. Ce résidu est attaqué par HCl concentré, à l'ébullition. Le sulfate de Pb est solubilisé ; on filtre après avoir étendu d'eau et on pèse le résidu qui constitue la gangue : *silice et résidu insoluble*.

c. En retranchant le poids obtenu en *b* de celui obtenu en *a* on obtient par différence, le *sulfate de plomb*.

2178. Nota. — On pourrait tout aussi bien réaliser la dissolution du sulfate

de Pb par l'emploi d'une solution concentrée d'acétate d'ammoniaque ou d'acétate de soude.

La dissolution sulfurique provenant de la filtration de la gangue insoluble et du sulfate de Pb, contient les autres métaux.

S'il y a de l'argent en proportion notable, on le précipite par addition de quelques gouttes de HCl ou de NaCl et on filtre.

d. Il vaudra mieux faire un dosage spécial d'Ag par voie sèche au lieu de doser ce métal dans le précipité de chlorure.

Le liquide qui provient de la filtration de AgCl est précipité par l'hydrogène sulfuré.

On filtre les sulfures de cuivre, d'antimoine, d'arsenic (les galènes ne contiennent que très rarement de l'étain). Ces sulfures sont mis en digestion dans du sulfure de sodium pour effectuer la séparation de Cu d'avec Sb et As.

e. Le cuivre du sulfure de cuivre insoluble dans le sulfure de sodium est dosé par électrolyse en solution nitrique ou titré.

La solution des sulfosels est décomposée par HCl. Les sulfures de Sb et As sont précipités, filtrés et mis en dissolution chlorhydrique en les attaquant par HCl concentré.

f. L'arsenic est précipité dans cette solution rendue ammoniacale par de la mixture magnésienne et pesé comme pyroarséniate de magnésie après calcination du précipité d'arséniate ammoniaco-magnésien.

g. Après filtration du précipité magnésien, Sb est précipité de la liqueur par addition de quelques centimètres cubes de sulfure de sodium et décomposition de cette liqueur par HCl, ou par passage d'hydrogène sulfuré dans la liqueur rendue acide. On le dose volumétriquement par le permanganate de potasse.

2179. *Nota.* — En présence d'antimoine, on ajoutera quelques grammes d'acide tartrique à l'attaque pour éviter la précipitation de Sb comme acide antimonique.

La liqueur contenant les métaux tels que, le fer, le zinc, etc., obtenue après filtration des sulfures des 5^e et 6^e groupes précipités par l'hydrogène sulfuré est portée à l'ébullition pour chasser l'hydrogène sulfuré.

On précipite le fer par les procédés connus tels que : carbonate d'ammoniaque, carbonate de baryte ou acétate de soude, pour éviter la séparation du Zn avec le précipité de peroxyde de fer.

h. Si, comme cela se présente le plus généralement, on a en même temps Fe et Al³ O³, on en effectue la séparation, en dosant Fe dans le précipité par le permanganate de potasse.

i. Dans la liqueur filtrée du fer, on dose le zinc volumétriquement comme sulfure par la méthode de SCHAFFNER avec un papier au carbonate de plomb pris comme indicateur.

j. Ce sulfure de zinc est filtré et la chaux est précipitée dans la liqueur par l'oxalate d'ammoniaque.

k. Le *soufre* est dosé par une opération spéciale soit par voie humide en attaquant le minerai comme il est indiqué précédemment, soit par fusion avec du carbonate de soude et du nitre et en précipitant dans l'un ou l'autre cas par BaCl_2 .

2180. Carbonates et oxydes. — Ces minerais sont généralement purs et contiennent seulement un peu de fer oxydé et comme gangues de la silice ou de la chaux.

L'analyse est conduite comme précédemment.

L'acide carbonique est dosé soit par perte de poids après la calcination, soit par dégagement.

2181. Sulfates de plomb. — Ce sont généralement des sous-produits des usines de produits chimiques. On y détermine l'humidité et la teneur en Pb : cette dernière par la voie sèche.

Ces matières ne sont jamais argentifères.

GALÈNE CONTENANT DU SULFURE D'ANTIMOINE

2182. On fait l'essai de ces matières par voie sèche et par voie humide combinées.

On conduit une opération comme un essai de plomb ; on obtient un culot contenant le Pb plus une certaine quantité d'antimoine. Ce culot de plomb est attaqué par de l'acide nitrique étendu et une certaine quantité d'acide tartrique suivant la proportion d'antimoine contenue. Ce dernier métal est maintenu en dissolution par l'acide tartrique, que l'on a ajouté. Dans cette solution le Pb est précipité comme sulfate par addition d'acide sulfurique et d'alcool. On laisse reposer douze heures et on filtre le PbSO_4 . Si le culot de Pb et Sb obtenu est trop fort, on n'opère que sur une partie aliquote de ce dernier.

On ne peut pas doser l'antimoine dans la liqueur provenant de la filtration du PbSO_4 parce que tout l'antimoine n'est pas présent : une quantité assez importante est retenue par la scorie.

Si l'on veut doser ce métal, il faut opérer sur le minerai.

Dans ce dernier cas, on attaque 1 gramme de minerai par l'eau régale.

On ajoute un peu d'acide tartrique et après avoir étendu d'eau, on fait passer l'hydrogène sulfuré : on laisse digérer les sulfures obtenus dans du sulfhydrate d'ammoniaque ou du sulfure de sodium, et finalement on dose l'antimoine par le permanganate.

GALÈNE CONTENANT DE L'ÉTAIN

2183. Ces minerais sont très rares et l'étain n'y est généralement présent qu'en très petite quantité.

Nous supposons le cas complexe où l'antimoine est aussi présent. Le dosage de l'antimoine est fait sur 1 gramme, en attaquant le minerai par l'acide nitrique et l'acide tartrique.

L'acide stannique et la silice insoluble sont filtrés et dans la liqueur on dose l'antimoine par les méthodes précédemment indiquées.

Pour doser l'étain avec certitude, on opérera comme il suit :

On prend 25 grammes de minerai comme pour un essai de plomb par voie sèche. Le culot de plomb obtenu entraîne tout l'étain. On dosera ce dernier en opérant comme pour un alliage.

GALÈNE CONTENANT DES COMPOSÉS DU CUIVRE

2184. Ces minerais, dans lesquels le cuivre domine ou est associé en quantité importante aux composés du plomb, ne peuvent être essayés pour le plomb par la voie sèche.

On dose le plomb dans ces matières par la voie humide, en pesant le plomb, soit comme sulfate, soit comme bioxyde en le précipitant par l'électrolyse.

Il est impossible de pouvoir obtenir un culot de plomb en fondant ces matières au creuset ; le cuivre forme avec le plomb un alliage qui adhère au fer du creuset et qu'on ne peut couler.

2185. Remarque. — Les mattes cuivreuses contenant : Pb, Cu, Ag, Au, sont traitées par la voie humide de la façon suivante :

Attaquer 1 gramme par l'acide nitrique étendu. Si la matière essayée est exempte d'arsenic, d'antimoine et d'étain, on électrolyse immédiatement en solution nitrique. Le plomb est précipité au pôle positif comme bioxyde, et le cuivre au pôle négatif à l'état métallique. Le fer, le zinc et les autres métaux de ce groupe ne gênent pas la précipitation électrolytique, à la condition que la liqueur soit assez acide pour empêcher la précipitation du fer comme oxyde, qui viendrait souiller le cuivre et le bioxyde de plomb.

Si la matière soumise à l'analyse contient de l'antimoine, de l'arsenic et de l'étain et autres métaux de ce groupe, on applique la méthode générale

et on fait digérer les sulfures obtenus par l'hydrogène sulfuré dans du sulfure de sodium.

S'il y a de l'argent, on le précipite après l'attaque dans la liqueur nitrique, par une solution de chlorure de sodium et on continue l'analyse après filtration du chlorure d'argent.

GALÈNE CONTENANT DU ZINC EN QUANTITÉ IMPORTANTE

2186. On rencontre souvent des galènes qui contiennent jusqu'à 20 et 30 p. 100 de Zn.

On dose ce métal de la manière suivante :

Attaquer 1 gramme de minerai par l'acide nitrique fumant, évaporer à sec avec quelques gouttes d'acide sulfurique, reprendre par quelques gouttes de cet acide et un peu d'eau. Porter à l'ébullition, filtrer la silice et le sulfate de plomb. Dans la liqueur, on précipite le fer par l'acétate de soude après neutralisation préalable par le carbonate de soude. S'il y a du manganèse, on peroxyde par le brome pour précipiter ce métal.

Le zinc sera titré volumétriquement en solution ammoniacale par une solution de sulfure de sodium, dont 1 centimètre cube précipitera environ 1/2 p. 100 de Zn.

La réaction finale indiquant l'excès de sulfure de sodium sera produite sur une feuille de papier glacé imprégné de carbonate de plomb. Dès qu'une goutte de la liqueur indiquera une teinte brune par contact avec le papier réactif, il y aura un excès de Na_2S .

2187. *Exemple d'analyse* (par M. GUILLAUME).

Galène de Pontpéan.

SiO ²	6,33
Pb	49,62
Zn	5,88
Fe	11,07
Al ² O ³	3,60
S	23,20
	<hr/>
	99,70

2188. *Nota.* — L'essai du plomb par la voie sèche au creuset de fer a donné :

Pb.	48,50 p. 100.
-------------	---------------

L'analyse peut être présentée de la manière suivante, ce qui montre que tous les métaux existent dans le minerai sous forme de sulfure.

SiO ²	6,33
PbS	57,67
ZnS	7,84
FeS ²	24,80
Al ² O ³	3,60
	100,24

MARCHÉ DES MINÉRAIS DE PLOMB ET DU PLOMB D'ŒUVRE

2189. Minerais. — Formule de Stolberg. — La valeur de 1 000 kilogrammes de minerai sous vergue à Anvers est calculée comme suit :

$$\text{Valeur de 1 000 kilogrammes de minerai} = V = \frac{93}{100} TP + tp - K.$$

T = Teneur du plomb d'après le dosage par voie sèche au creuset de fer.

P = Prix moyen, à Paris, du plomb marchand.

t = Teneur en argent, à la coupelle, par 1 000 kilogrammes de minerai.

p = prix moyen de l'argent fin à Paris.

K = Frais de traitement (environ 60 à 80 francs par tonne).

Si la galène contient de l'arsenic, la teneur de cet élément est déduite de celle du plomb.

De plus, on retranche de 55 à 60 francs pour frais de désargentation.

2190. Formules de Bleiberg.

Pour des minerais à gangue calcaire ;

$$V = \frac{93}{100} P \frac{T - 6}{10} - K.$$

Pour des minerais à gangue siliceuse :

$$V = \frac{93}{100} P \frac{T - 8}{10} - K'$$

Nota. — K' est toujours plus élevé que K.

2191. Lingots de plomb argentifère. — Le plomb est payé suivant le cours. Lorsque les impuretés du plomb dépassent 2 p. 100, il y a lieu de retrancher le surplus et l'allocation pour frais de désargentation est encore augmentée.

De plus, on augmente de 0,50 par 100 grammes d'argent à la tonne les frais de désargentation au delà de 2 kilogrammes d'argent à la tonne de plomb d'œuvre.

Analyse des plombs marchands et plombs d'œuvre.

2192. Avant-propos. — On recherche dans le plomb marchand les mêmes impuretés que dans le plomb d'œuvre. Ces derniers étant beaucoup plus impurs, nous indiquerons pour eux seuls le mode d'analyse employé.

2193. Marche de l'analyse. — Attaquer 10 grammes de plomb d'œuvre (on prendra 100 grammes pour un plomb marchand) par l'acide nitrique étendu et additionné d'acide tartrique. On filtre le résidu insoluble composé de *silice* et de *soufre*, que l'on pèse sur un double filtre taré et dans lequel on détermine la teneur de soufre par oxydation et précipitation avec le chlorure de baryum. On obtient la silice par différence.

La liqueur filtrée est additionnée d'acide sulfurique en excès et d'alcool pur. Le sulfate de plomb se précipite. Le plomb est ainsi presque intégralement précipité. Il en reste quelques traces dans la liqueur, qu'on peut déterminer par électrolyse comme bioxyde de plomb pour des analyses très délicates.

On filtre ce *sulfate de plomb*. On le calcine et pèse. On évapore la liqueur filtrée pour chasser l'alcool. On précipite par l'hydrogène sulfuré les métaux des groupes 5 et 6. On a en présence : trace de plomb non précipité comme sulfate, cuivre, bismuth, antimoine, arsenic, cadmium, argent. Ces sulfures sont mis en digestion avec du sulfure de sodium, et on filtre, après douze heures de contact, les sulfures de plomb, de cuivre, de bismuth, etc.

Dans le liquide filtré, on dose l'*antimoine* et l'*arsenic* après avoir rendu acide par l'acide chlorhydrique, comme on l'a déjà indiqué.

Le précipité de sulfures insolubles dans le sulfure de sodium est traité par l'acide azotique étendu. On évapore à sec avec quelques gouttes d'acide sulfurique qui insolubilise le plomb présent. On filtre le sulfate de plomb. On neutralise la solution par une lessive de potasse pure, on ajoute du carbonate de soude et du cyanure de potassium. On filtre le précipité qui peut se produire, on le dissout dans l'acide azotique étendu; on précipite le bismuth dans cette dissolution par du carbonate d'ammoniaque et on le pèse comme oxyde.

A la dissolution contenant du cyanure séparée par filtration du bismuth, on ajoute quelques gouttes de sulfure de potassium.

S'il se forme un précipité, il renferme le cadmium et l'argent à l'état de sulfures. On dissout ce précipité par l'acide azotique étendu. On précipite l'argent par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et, dans le liquide filtré, après évaporation à sec, on précipite le cadmium par du carbonate de soude.

Le liquide, séparé par filtration du sulfure de cadmium, est évaporé après addition d'acide chlorhydrique et de quelques gouttes d'acide sulfurique jusqu'à expulsion des composés cyanurés; puis, le cuivre est précipité dans cette solution par l'hydrogène sulfuré et dosé par électrolyse. La liqueur provenant de la filtration des métaux des groupes 5 et 6 est évaporée pour chasser l'hydrogène sulfuré. On a dans cette liqueur le fer, le zinc (le nickel ne se trouve qu'exceptionnellement dans les plombs).

On sépare le fer et le zinc par l'acétate de soude, on titre le fer par le permanganate et le zinc par le sulfure de sodium.

S'il y avait du nickel, on précipiterait le fer, le zinc et le nickel par du sulfhydrate d'ammoniaque.

Les sulfures filtrés seraient traités sur le filtre par une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré additionnée de 1/6 d'acide chlorhydrique. De cette façon, le zinc et le fer sont dissous et le sulfure de nickel est insoluble. On arrive à ce but en lavant à plusieurs reprises le mélange de sulfures avec la solution aqueuse d'hydrogène sulfuré acidulée au 1/6.

2194. Nota. — On déterminera la proportion d'argent par la coupellation en opérant sur une quantité de plomb d'œuvre ou de plomb marchand plus ou moins importante selon la teneur présumée de métal précieux.

2195. Remarque. — I. *Dosage de l'antimoine dans les plombs impurs.* — On a souvent, dans les usines à plomb, à doser l'antimoine en présence du plomb.

On opère comme il suit :

5 grammes de plomb sont traités par l'acide nitrique étendu et l'acide tartrique. On précipite la majeure partie du plomb par l'acide sulfurique; on filtre. Dans la liqueur filtrée rendue ammoniacale, on ajoute du sulfure de sodium ou d'ammonium. On laisse digérer six à douze heures, ou mieux deux ou trois heures à chaud (50 à 60° C.). On filtre les sulfures insolubles de cuivre, de plomb, etc.

La liqueur filtrée est décomposée par l'acide chlorhydrique, et le sulfure d'antimoine est titré volumétriquement par le permanganate ou par l'iode.

2196. — II. *Dosage du bismuth dans le plomb.* — Dissoudre dans l'acide azotique et précipiter les deux métaux par le carbonate d'ammoniaque. Les

carbonates sont dissous dans l'acide acétique, puis on introduit dans la solution une feuille ou une baguette de plomb sur laquelle le bismuth se précipite ; on le sépare ; on le dissout dans l'acide azotique ; il est précipité de nouveau par le carbonate d'ammoniaque, etc.

Exemples d'analyses.

2197. 1° Plombs affinés (M. JAGNAUX).

	I	II
Plomb	99,570	99,867
Antimoine	0,108	0,084
Soufre	0,174	0,010
Fer	0,084	0,007
Cuivre	0,048	0,016
Arsenic	traces	0,016
	99,984	100,00

2198. 2° Plomb d'œuvre (par M. GUILLAUME).

Antimoine	1,42
Arsenic	1,06
Cuivre	0,32
Zinc	0,07
Fer	0,03
Soufre + silice	0,38
Argent	0,462
Plomb (par différence)	96,258
	100,000

2199. 3° Plomb brut très impur, importé du Mexique (M. GUILLAUME).

Plomb	79,40
Antimoine	13,52
Arsenic	3,85
Cuivre	1,75
Zinc	0,10
Fer	0,10
Soufre	0,05
Argent	0,606
Or	0,006
	99,382

Plombs spéciaux et alliages.

2200. Avant propos. — Le plomb rentre dans la composition d'un très grand nombre d'alliages dont nous présenterons la nomenclature et la composition au chapitre xx (*Alliages*). Au point de vue analytique, on pourra diviser les alliages en trois catégories :

2201. 1° *Les plombs spéciaux*, tels que les caractères d'imprimerie et le plomb de chasse, qui doivent leurs propriétés spéciales à la présence de quantités relativement faibles d'antimoine et d'arsenic.

2202. 2° *Les alliages binaires*, tels que la soudure des plombiers.

2203. 3° *Les alliages complexes* dans lesquels le plomb rentre pour une part plus ou moins importante, tels que les alliages pour coussinets, divers bronzes spéciaux, les alliages fusibles, etc. Nous décrirons la marche à suivre pour l'examen des principaux alliages ou produits spéciaux indiqués ci-dessus.

A. — Analyse des plombs durs et des caractères d'imprimerie.

2204. Ces produits et alliages doivent leur dureté à la présence de l'antimoine. Le procédé le plus simple pour doser l'antimoine et le plomb consisterait certainement à traiter l'alliage par l'acide nitrique, de façon à obtenir de l'acide antimonique insoluble, qui serait pesé, et du nitrate de plomb, dans lequel on doserait le plomb sous forme de sulfate; mais on a reconnu que l'acide antimonique retenait une proportion notable de plomb sous forme d'antimoniate. Cela résulte nettement des expériences suivantes de M. GUILLAUME.

2205. *Première expérience.* — On a opéré sur 2 grammes de plomb et 0^{sr},500 d'antimoine; les deux métaux ont été attaqués simultanément par l'acide nitrique. On a fait bouillir, pour rassembler l'acide antimonique qui a été filtré, lavé, séché, calciné et pesé: obtenu 0^{sr}, 6327 d'antimoine, au lieu de 0^{sr},500

2206. *Deuxième expérience.* — Dans les mêmes conditions que la première, obtenu 0^{sr}, 7521 d'antimoine, au lieu de 0^{sr}, 500.

Il faut donc renoncer à ce mode opératoire. On pourra suivre l'une des méthodes ci-dessous :

2207. a. Traiter de 1 à 5 grammes de métal en poudre fine par un excès d'acide nitrique jusqu'à ce que tout l'antimoine soit oxydé, faire bouillir et filtrer l'oxyde antimonique qui retient du plomb, tandis que la majeure partie de ce dernier passe dans la solution nitrique.

Le filtre contenant le précipité d'acide antimonique est traité par

l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque ¹. L'antimoine est transformé en sulfosel soluble, tandis que le sulfure de plomb insoluble se sépare. On filtre et lave.

L'antimoine est précipité de la liqueur alcaline par addition d'acide chlorhydrique; le sulfure est recueilli, transformé en oxyde antimonique et pesé.

Quant au plomb, il est dosé sous forme de sulfate. A cet effet, on évapore la liqueur nitrique avec quelques centimètres cubes d'acide sulfurique et on y joint le sulfure noir séparé de l'oxyde antimonique.

2208. Nota. — Si le plomb essayé renferme de petites quantités d'arsenic, celui-ci sera pesé avec l'antimoine sous forme d'acide arsénique. L'arsenic sera dosé sur une prise d'essai spéciale en dissolvant le mélange de sulfure d'antimoine et d'arsenic dans l'acide chlorhydrique bromé, ajoutant de l'acide tartrique et précipitant l'arsenic sous forme d'arséniate ammoniaco-magnésien. Du poids de l'acide antimonique, on retranchera celui de l'acide arsénique obtenu.

2209. Remarque. — Plusieurs auteurs recommandent de traiter par l'ammoniaque et le sulfure d'ammonium la solution plombique contenant l'acide antimonique, de filtrer pour séparer le sulfure de plomb et de continuer comme ci-dessus. Nous préférons éliminer tout d'abord la majeure partie du plomb pour n'avoir qu'un très faible précipité de sulfure noir facile à traiter.

2210. b. Traiter de 1 à 5 grammes de l'alliage par l'acide nitrique et l'acide tartrique en chauffant doucement jusqu'à dissolution complète. A ce moment, on ajoutera un excès d'ammoniaque et de sulfhydrate et on laissera digérer pendant une demi-heure. Le sulfure de plomb reste, sous forme de précipité noir, insoluble, tandis que l'antimoine passe dans la liqueur; on filtre et lave à l'eau chargée de sulfhydrate. Le filtrat est décomposé par l'acide chlorhydrique en léger excès, qui précipite le sulfure d'antimoine. Ce dernier est recueilli sur filtre et traité suivant la première méthode (a).

B. — Analyse du plomb de chasse.

2211. Le plomb de chasse doit sa sphéricité à la présence d'une proportion notable d'arsenic (environ 1 p. 100).

Pour doser l'arsenic, on attaquera 5 grammes de métal par l'acide nitrique. Lorsque la dissolution est achevée, on rend la liqueur

¹ FRESSENIUS conseille de calciner l'acide antimonique, mélangé d'antimoniate de plomb, avec du carbonate de soude au creuset de porcelaine, on reprend par l'eau et on continue comme il est décrit ci-dessus.

alcaline au moyen de l'ammoniaque et on ajoute un excès de sulfure d'ammonium.

Le plomb est précipité sous forme de sulfure, tandis que l'arsenic passe dans la dissolution à l'état de sulfosel. La liqueur jaune, séparée par filtration, est acidifiée par l'acide chlorhydrique. On recueille le sulfure d'arsenic ainsi formé et on le dissout dans l'acide chlorhydrique bromé, puis on ajoute quelques cristaux d'acide tartrique; on sursature avec de l'ammoniaque, qui ne doit pas produire de précipité, et on ajoute enfin de la mixture magnésienne pour déterminer la séparation de l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniac-magnésien.

C. — Soudure des plombiers et des ferblantiers.

2212. Alliage de plomb et d'étain contenant de 34 à 50 p. 100 de plomb et 66 à 50 p. 100 d'étain.

Prendre 1 gramme de l'alliage, que l'on traite par l'acide nitrique. L'étain se sépare sous forme d'acide stannique dont on prend le poids. Dans la liqueur on précipite le plomb à l'état de sulfate.

D. — Métaux antifriction contenant ou pouvant contenir de l'étain, de l'antimoine, du plomb et du cuivre.

2213. Marche de l'analyse. — Traiter 1 gramme de l'alliage par 20 centimètres cubes d'acide nitrique de densité 1,20, qui transforme l'étain et l'antimoine en oxydes insolubles; évaporer presque à sec, reprendre par l'eau et faire bouillir pour désagréger le précipité et dissoudre l'antimoniate de plomb qui aurait pu se former. Filtrer pour séparer les oxydes qui sont calcinés et pesés: on obtient de la sorte l'étain et l'antimoine. On sépare l'antimoine par le procédé de M. MENGIN, ou bien par fusion avec la soude au creuset d'argent et on détermine l'étain par différence ou directement.

La liqueur filtrée séparée des oxydes renferme le plomb et le cuivre; elle est évaporée avec quelques centimètres cubes d'acide sulfurique: le sulfate de plomb est pesé (*plomb*). Le filtrat sulfurique est traité par l'hydrogène sulfuré et on sépare le cuivre sous forme de sulfure.

Enfin, si l'alliage renferme des métaux des groupes inférieurs, on les retrouve dans la liqueur incolore séparée du sulfure de cuivre. Il suffit de faire bouillir le filtrat et de peroxyder le fer, puis on sursature par l'ammoniaque et on précipite ainsi $\text{Fe}^2 \text{O}^3 + \text{Al}^2 \text{O}^3$. Dans le filtrat ammoniacal, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite Ni, Co, Mn, Zn.

2214. Remarque. — Si l'alliage essayé est très riche en plomb, il faudra s'assurer que les oxydes d'étain et d'antimoine ne retiennent pas de plomb sous forme d'antimoniate. Le cas échéant, ces oxydes seront traités, comme on l'a déjà dit, par le sulfure d'ammonium ou par fusion avec le carbonate de soude et le soufre pour séparer le plomb.

2215. Exemple d'analyse de métal Babbit (par M. PHILLIPS).

Sn	61,50
Sb	10,54
Pb	26,49
Cu	1,45
Fe + Zn + Al, etc	traces
	<hr/>
	99,98

ANNEXE .

Dosage électrolytique de l'antimoine dans les plombs durs.

2216. Attaquer 2^{gr},5 de métal par 20 centimètres cubes d'eau, 4 centimètres cubes d'acide nitrique et 10 grammes d'acide tartrique. Quand l'attaque est achevée, on étend d'eau jusqu'à 250 centimètres cubes, on ajoute 4 centimètres cubes d'acide sulfurique et on sépare par filtration la majeure partie du plomb.

On prend une portion de la liqueur filtrée que l'on rend alcaline avec une lessive de soude et on ajoute 50 centimètres cubes de solution saturée à froid de sulfure sodique. Il se forme de petites quantités de sulfure de plomb et de sulfure de fer. On filtre et on soumet le filtrat à l'électrolyse dans l'appareil de M. Riche (fig. 70), au moyen de deux éléments Bunsen. L'opération dure de dix à douze heures. Le cône est retiré sans interrompre le courant; on lave à l'alcool, on sèche à 80-90° C. et pèse rapidement pour éviter toute oxydation.

Scories.

1° Essai par la voie sèche.

2217. D'après Balling, on prendra :

Scorie	10 grammes,
Flux noir	20 —
Farine	2 —
Tartre brut	2 —
Borax	5 —

Verser le mélange dans un creuset de terre au fond duquel on a placé une spirale en fil de fer. Mettre une couverture de sel marin et fondre.

Casser le creuset et en extraire le culot de plomb.

2° Essai par la voie humide.

2218. Les scories de plomb sont difficilement attaquables par les acides ; il sera donc préférable de les désagréger au creuset de platine par fusion avec cinq fois leur poids de carbonates alcalins, auxquels on ajoutera environ 1 gramme de nitre⁴.

La masse fondue et refroidie est reprise par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique et évaporée à sec, en ajoutant un excès d'acide, afin d'insolubiliser la silice. On reprend par l'acide chlorhydrique et l'eau, puis on dilue avec de l'eau bouillante, et on filtre pour séparer la silice (qui est lavée, séchée, calcinée et pesée) en recevant la liqueur dans un ballon jaugé.

Sur une portion de la liqueur filtrée, on dosera le soufre par précipitation au moyen du chlorure de baryum.

Une autre portion servira pour le dosage des éléments métalliques et terreux suivant la méthode générale d'analyse : précipitation par l'hydrogène sulfuré, traitement des sulfures par le sulfure de sodium.

2219. Exemple d'analyse (d'après M. JAGNAUX).

Silice	25,0
Protoxyde de fer	24,5
Oxyde de plomb	2,0
— de zinc	20,0
— de cuivre	1,0
— de manganèse	8,0
Chaux	4,2
Magnésie	1,0
Alumine	1,3
Protosulfure de fer	4,0
	100,0

2220. Remarque. — Pour l'analyse du minerai grillé inattaquable aux acides, on suivra la même méthode que pour l'examen des scories.

⁴ Si la masse fondue présente une couleur verte, la scorie contient du manganèse.

Produits industriels.

1° Litharge.

2221. La litharge est du protoxyde de plomb fondu et cristallisé. Suivant les usages auxquels on la destine, on fait subir à la litharge divers essais :

2222. 1° *Détermination de la teneur réelle de plomb, en vue de son emploi pour les essais de minerais pauvres.*

Fondre 50 grammes de litharge avec le mélange fondant employé ordinairement (30 grammes de carbonate de soude, tartre et borax) en ajoutant un excès de tartre pour assurer la réduction complète de la litharge. Le culot de plomb obtenu est pesé.

2223. *Nota.* — 4° La teneur de plomb trouvée est d'autant plus élevée que la quantité de litharge, prise pour l'essai, est plus grande.

Teneurs obtenues par M. GUILLAUME en opérant sur des poids divers de litharge.

1°	Sur 50 grammes Pb ; p. 100	=	90,97
2°	— 20 — — —	=	90,60
3°	— 10 — — —	=	89,50
4°	— 5 — — —	=	84,40

2224. 2° *Détermination de la teneur d'argent.* — On coupelle les culots obtenus dans l'opération précédente.

Pour une même litharge, la teneur d'argent paraît être d'autant plus forte qu'on a opéré sur un poids moindre de litharge.

En opérant sur 100 gr. de litharge on a obtenu 2^{gr},7 d'argent à la tonne.

—	50	—	—	—	6 ,0	—
—	20	—	—	—	12 ,0	—
—	10	—	—	—	14 ,0	—

2225. *Conclusion.* — Pour la détermination réelle de la teneur de plomb aussi bien que pour le dosage de l'argent, il faudra avoir soin d'opérer sur des quantités de litharge se rapprochant le plus possible de celle que l'on emploie dans les essais réels.

2226. *Nota.* — *Recherche qualitative du peroxyde de plomb dans la litharge.* — La litharge à essayer est mêlée à du chlorure de sodium et à du bisulfate de potasse ; les matières sont chauffées dans un tube à essai. S'il y a du peroxyde de plomb, il se dégage du chlore reconnaissable à son odeur ou à l'aide du papier bleu d'indigo qui est décoloré. Dans les mêmes conditions, le papier ozonométrique sera coloré en bleu.

2° Minium.

2227. Le minium est un oxyde salin ($\text{Pb}^{\text{I}}\text{O}^{\text{I}} = 2\text{PbO}$, PbO^{II}); sa composition n'est pas constante : elle dépend du degré d'oxydation. On le prépare en calcinant du protoxyde de plomb, en présence de l'air, sur la sole d'un four à réverbère. Il est employé par la peinture.

L'essai industriel d'un minium comporte :

2228. 1° *Le dosage de l'humidité*, par perte de poids à 100° C.

2229. 2° *Résidu insoluble*. — Traiter 2 grammes de minium par 50 centimètres cubes d'acide nitrique fort et 60 centimètres cubes d'eau, ajouter un morceau de sucre afin de dissoudre les composés plombiques. Le résidu insoluble est recueilli sur un double filtre taré, séché et pesé.

2230. *Dosage du plomb total*. — La liqueur filtrée de la deuxième opération est rendue ammoniacale, puis acidifiée au moyen de l'acide acétique et on ajoute un excès de bichromate de potasse. Le chromate de plomb est reçu sur un double filtre taré, lavé, séché et pesé $\text{Pb CrO}^{\text{I}} \times 0,639 = \text{Pb total}$.

2231. *Dosage du peroxyde de plomb*. — En principe, il suffit de soumettre le minium à l'action d'une température élevée de manière à le fondre; dans ces conditions, il laisse dégager l'oxygène disponible correspondant à la moitié de l'oxygène du bioxyde.

Mode opératoire. — Tarer un creuset de porcelaine dont le poids est π .

D'un autre côté, on pèse 10 grammes de minium bien pulvérisé, et sec, que l'on met dans le creuset. On place ce dernier au moufle sur un petit fromage et on l'en retire, au bout d'une heure environ, quand le minium est bien fondu. On pèse après refroidissement, soit P ce poids. $\pi + 10 - P =$ le poids de l'oxygène dégagé, que l'on appellera p ; p représente donc la moitié du poids de l'oxygène du bioxyde. Donc, la quantité d'oxygène du bioxyde est $2p$.

Or, le poids atomique du plomb étant 207 et celui de l'oxygène 16, on voit que le bioxyde de plomb correspond à $\frac{2p \times 239}{32}$.

2232. *Exemple*. — Dosé Pb O² dans un minium (par M. GUILLAUME).

Creuset + 10 gr. de minium non fondu. . .	23 ^{gr} ,4050
Creuset — — — fondu.	25,2190
	0 ^{gr} ,1860 $\times 2 = 0,3760$

On a donc $\frac{0,3760 \times 239}{32} = 2,4128$ ou 24,128 Pb O² p. 100.

2233. Remarque. — Quelquefois on augmente la proportion d'oxygène en ajoutant du nitre. On découvre la fraude en traitant une pincée de minium par l'eau et caractérisant l'acide nitrique dans la solution filtrée, au moyen de la brucine et de l'acide sulfurique.

2234. Exemple d'analyse (d'après M. JAGNAUX).

Protoxyde de plomb	72,95
Bioxyde	26,61
Oxyde de fer	0,30
Humidité	0,10
	<hr/>
	99,96

ANNEXE

Conditions imposées par la Compagnie de l'Est des chemins de fer français pour la fourniture du minium.

2235. Le minium devra être livré en poudre fine non granuleuse, et dépourvue de grains durs. Cette poudre sera parfaitement homogène dans toutes ses parties, et son aspect ne devra déceler aucun mélange de matières. Sa couleur devra être d'un beau rouge orangé et obtenue par la calcination seule du produit.

Il devra être parfaitement pur, c'est-à-dire formé uniquement par la combinaison du plomb avec une quantité donnée d'oxygène, sans mélange d'aucun produit étranger susceptible ou non de modifier la teinte. La présence de traces d'oxydes étrangers provenant du mode de fabrication : oxydes d'argent, de fer, de manganèse sera seule admise. En tout cas, cette tolérance ne s'étendra jamais au delà d'une proportion de 0,50 p. 100. L'humidité, s'il y en a, entrera en ligne de compte également comme impureté naturelle et sera dosée comme telle.

La présence, si faible qu'elle soit, de matières étrangères ajoutées au minium, telles que les matières terreuses rouges, sulfate de baryte, etc., sera considérée comme falsification et entraînera le rejet de la fourniture pour la première fois, la compagnie se réservant le droit d'annuler la commande si le fait venait à se renouveler.

L'oxyde de plomb intermédiaire, nommé minium, étant une combinaison de PbO² et Pb O. (Pb³ O¹ = Pb O² + 2PbO) dont la proportion peut varier suivant la méthode de préparation, la compagnie fixe de 34,90 p. 100 au maximum, à 20 p. 100 au minimum la quantité d'oxyde

puce (PbO^2), que devront contenir les produits qui lui seront livrés — Hors de ces limites fixées en PbO^2 , la compagnie n'acceptera aucun minium. Une certaine quantité de massicot ou de PbOCO^2 pouvant échapper à l'oxydation lors de la fabrication du minium, leur présence à l'état de non-combinaison, sera cependant admise à la condition que le produit livré ait bien le titre imposé comme minimum en PbO^2 .

Toutefois, la teneur en CO^2 ne devra pas excéder, 2,50 p. 100.

Le Pb SO^1 , qu'on rencontre également dans le minium sera considéré comme une des impuretés naturelles et compris comme tel dans le dosage qui en sera fait avec les oxydes d'argent, de fer, etc.

CHAPITRE XVIII

ZINC

SOMMAIRE

Minerais. — Nomenclature. — Essais et analyse des minerais de zinc. — *A. Dosage isolé des éléments principaux : Zinc, plomb, argent, or et soufre.* — *B. Analyse complète des minerais de zinc.* — Marché des minerais de zinc.
Produits finis et intermédiaires. — Zinc commercial. — Alliages. — Cendres de zinc. — Poussières de zinc. — Blanc de zinc. — *Annexes.*

MINERAIS

2236. Nomenclature. — Les principaux minerais de zinc sont la blende et les calamines.

Blende. — C'est du sulfure de zinc dont la couleur varie du jaune au noir. A l'état de pureté, elle renferme 67,15 p. 100 de zinc.

Calamines. — On désigne ainsi le carbonate de zinc qui contient à l'état de pureté 52 p. 100 de zinc, et le silicate de zinc renfermant jusqu'à 54 p. 100 de zinc.

La franklinite. — Mélange d'oxyde de fer, d'oxyde de manganèse et d'oxyde de zinc renfermant jusqu'à 35 p. 100 de zinc.

La zinconite. — Carbonate de zinc hydraté.

La buratite. — Carbonate de zinc hydraté avec cuivre et calcium.

La spartalite. — Oxyde de zinc et de manganèse.

L'adamine. — Arséniate de zinc.

L'hopéite. — Phosphate de zinc hydraté.

La gossarite. — Sulfate de zinc hydraté.

La gahnite. — Aluminate complexe dont la teneur de zinc peut atteindre 38 p. 100.

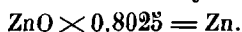
2237. Dosage du zinc. — Ce métal peut être dosé de diverses façons, savoir :

- α. Gravimétriquement, sous forme de Zn O ;
- β. Electrolytiquement ;
- γ. Volumétriquement, soit au moyen du sulfure de sodium, soit à l'aide du ferrocyanure de potassium.

I. — DOSAGE ISOLÉ DES PRINCIPAUX ÉLÉMENTS¹

DOSAGE DU ZINC

2238. α. Gravimétriquement. — Les minerais sont attaqués ainsi qu'on le verra (§ 2243 et suiv.). On sépare tous les éléments étrangers, de manière à obtenir une solution qui ne renferme que le zinc et dans laquelle on dose ce métal à l'état d'oxyde. A cet effet, on précipite le zinc de sa dissolution au moyen du carbonate de soude. Si la liqueur contient des sels ammoniacaux, il faut les décomposer et les expulser, car ils s'opposeraient à la précipitation complète du zinc ; on verse alors un excès de carbonate de soude, on évapore à sec et l'on dessèche fortement le résidu. En reprenant par l'eau, le carbonate de zinc reste insoluble ; on le lave, on le sèche et on le calcine au rouge pour le transformer en oxyde de zinc.



2239. Nota. — Pour calciner le carbonate de zinc, il faut avoir soin de le détacher aussi bien que possible du filtre. Ce dernier est imbibé d'une solution concentrée d'azotate d'ammoniaque et incinéré à part. On joint les cendres à la portion détachée du précipité et on calcine au rouge vif.

L'azotate d'ammoniaque sera employé avantageusement dans tous les cas analogues pour empêcher la réduction des oxydes par le carbone du papier du filtre.

2240. β. Electrolytiquement (d'après M. HALPHEN). — Attaquer 5 grammes de blende ou de calamine en poudre très fine par 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort additionné de 5 à 6 centimètres cubes d'acide nitrique. Chauffer doucement au bain de sable d'abord et ensuite au bain-marie pour évaporer à sec. Reprendre avec 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 5 p. 100, filtrer et laver avec le même acide faible.

¹ Pour rédiger le chapitre XVIII nous avons fait de nombreux et précieux emprunts à l'excellent ouvrage de MM. PROST et HASSREIDTER, *Manuel de chimie analytique appliquée aux industries du zinc et de l'acide sulfurique*. BAUDRY et C^o, éditeurs. Paris-Liège, 1896.

La liqueur claire est introduite dans une capsule de porcelaine ; on y ajoute 2 à 3 centimètres cubes d'acide sulfurique fort et on évapore jusqu'à siccité, puis on chauffe un peu plus fort pour chasser presque tout l'acide sulfurique libre. On laisse refroidir et on reprend par l'eau. S'il s'est produit un précipité de sulfate de plomb, on le sépare par filtration.

Dans la liqueur claire on élimine le cuivre, soit par l'électrolyse, soit au moyen de l'hydrogène sulfuré, et on obtient finalement une liqueur qui ne contient plus que le zinc et les métaux des quatre groupes inférieurs.

Après avoir chassé l'hydrogène sulfuré s'il y a lieu et peroxydé le fer avec quelques gouttes d'eau de brome, on rend la liqueur ammoniacale pour séparer l'oxyde de fer. On fait avec la liqueur un volume connu dont on prend une partie aliquote, qui est préparée pour l'électrolyse. A cet effet, on acidifie à peu près exactement par l'acide sulfurique, puis on neutralise avec l'ammoniaque, et finalement on rend acide avec quelques gouttes d'acide sulfurique très dilué ou d'acide acétique.

Ajouter alors 4 à 5 grammes de sulfate d'ammoniaque et électrolyser avec un courant de 4 volts et 0,1 à 0,2 ampère. On s'assure que le dépôt du métal est complet en essayant quelques gouttes de la liqueur électrolysée avec du ferrocyanure de potassium qui ne doit plus donner de précipité blanc.

Enlever le cône, préalablement taré, qui est lavé par immersion dans l'eau, puis dans l'alcool, sécher et peser ; l'augmentation de poids correspond au zinc métallique.

2241. γ. Volumétriquement. — C'est le procédé le plus fréquemment employé dans les laboratoires de l'industrie. Il est même presque toujours prescrit d'y recourir par les contrats d'achat et de vente des minerais de zinc.

Nous décrivons entièrement, d'après MM. PROST et HASSREIDTER, deux modes opératoires susceptibles de donner des résultats également précis :

- a. Procédé par le sulfure de sodium ;
- b. Procédé par le ferrocyanure de potassium ;

a. *Procédé par le sulfure de sodium* (procédé SCHAFFNER modifié).

2242. Principe. — Séparer le zinc de tous les métaux précipitables par le sulfure de sodium en liqueur ammoniacale, ajouter peu à peu de la solution titrée de ce dernier sel jusqu'à précipitation complète du

zinc et prédominance du sulfure de sodium dont le moindre excès est caractérisé par la tache brune qu'il produit sur un papier glacé au carbonate de plomb.

2243. Mode opératoire. — Prendre 2^{gr},5 de minerai sec et finement pulvérisé, que l'on attaque au bain de sable dans une fiole poire de 250 centimètres cubes de capacité. Les réactifs dissolvants varient avec la nature des minerais.

2244. a. Blendes. — Traiter d'abord à froid par 10 à 12 centimètres cubes d'acide nitrique fumant ($D = 1,5$), on chauffe ensuite jusqu'à disparition des vapeurs rutilantes et on ajoute alors peu à peu 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort, puis on évapore à siccité.

2245. b. Calamines (cruées ou calcinées). — Traiter par 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort et évaporer à sec.

2246. Nota. — Certains minerais peuvent renfermer du zinc engagé dans des combinaisons inattaquables par les acides ; il arrive parfois aussi, avec les minerais grillés riches en silicates produits par le grillage, que la silice gélatineuse formée par l'action des acides enrobe des particules de minerai qui peuvent ainsi échapper à la dissolution. Le cas échéant, on recherchera le zinc dans le résidu insoluble en fondant celui-ci avec du carbonate sodico-potassique. Après avoir éliminé la silice comme s'il s'agissait d'un minerai de fer, on précipite le fer et l'aluminium par l'ammoniaque et après filtration on recherche le zinc par le sulfure sodique.

S'il se forme un précipité de sulfure zincique on le recueille sur filtre, puis on le dissout dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique étendu et on réunit la solution à la liqueur principale.

2247. L'attaque et l'évaporation étant terminées on reprend par 5 centimètres cubes HCl fort et autant d'eau, puis on étend à 60 ou 70 centimètres cubes avec de l'eau. On chauffe vers 60-70° C. et dans le liquide chaud on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré.

Pendant le passage du gaz, on dilue graduellement avec de l'eau froide jusqu'à 150 centimètres cubes environ, afin d'assurer la précipitation complète du plomb et du cadmium.

On filtre pour séparer les métaux des cinquième et sixième groupes et on lave avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré et contenant à peu près 6 p. 100 d'acide chlorhydrique fort. On s'assure de la perfection du lavage en essayant une goutte du filtrat, rendue ammoniacale, avec une goutte de sulfure de sodium ; il ne doit pas se former de louche blanc de sulfure de zinc

Le filtrat acide est porté à l'ébullition pour chasser H²S : on ajoute

ensuite 10 centimètres cubes HCl fort et AzO^3H ($D = 1,40$), afin de peroxyder le fer en faisant bouillir la liqueur.

On laisse refroidir quelque peu et on transvase dans un ballon jaugé de 500 centimètres cubes, puis on ajoute 100 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée et 10 centimètres cubes de solution de carbonate d'ammoniaque saturée à froid, et on agite. Après refroidissement, on parfait le volume avec l'eau jusqu'au trait de jauge et on mélange bien.

2248. Nota. — Si le minerai est manganésifère ¹ on ajoute 10 centimètres cubes d'eau de brome ou d'eau oxygénée à la solution du minerai avant l'addition de l'ammoniaque.

2249. Titration du zinc. — Le contenu du ballon jaugé est versé sur un filtre sec, à plis, et on reçoit la liqueur filtrée claire dans un vase à précipité. Pour le titrage, on prélève 100 centimètres cubes de cette liqueur ammoniacale et on les introduit dans un vase à précipité (à parois épaisses).

Au moyen d'une burette graduée, à flotteur ERDMANN, on fait couler peu à peu la liqueur titrée de sulfure de sodium dans la solution ammoniacale, où elle détermine la production d'un précipité blanc de sulfure. On ajoute d'un seul coup presque tout le sulfure nécessaire, à 2 ou 3 centimètres cubes près, puis on continue l'addition goutte à goutte. On agite vigoureusement avec un agitateur de verre qui sert à prélever de temps à autre une goutte de la liqueur trouble que l'on dépose sur une feuille de papier glacé : on laisse séjourner quelques secondes et on chasse l'excès de liqueur avec un fin jet de pissette. Lorsque la goutte d'essai a laissé sur le papier une trace brune très nette, on arrête les additions de sulfure et on fait la lecture de la burette.

2250. Liqueur de sulfure de sodium. — On prépare cette liqueur en diluant de 12 à 16 fois son volume d'eau, une solution saturée à froid de sulfure de sodium cristallisé du commerce ($\text{Na}_2\text{S } 9\text{H}_2\text{O}$). 1 centimètre cube de cette liqueur précipite environ de 6 à 8 milligrammes de zinc.

2251. Détermination du titre de la liqueur de sulfure de sodium. — A proprement parler, on ne titre pas cette liqueur, on se contente de faire, dans les conditions relatées ci-dessus, un essai de titrage avec

¹ Il est aisé de s'assurer si le minerai contient du manganèse en fondant une pincée de la matière avec un peu de carbonate de soude sur un couvercle de creuset de platine. Une coloration verte décèle la présence du manganèse.

une quantité connue de zinc. A cet effet, on pèse une quantité de zinc chimiquement pur correspondant à peu près à la quantité de zinc existant dans les 2^{sr},5 de minerai. On introduit ce zinc dans un ballon jaugé de 500 centimètres cubes et on l'attaque avec 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort, puis on dilue à 200 ou 300 centimètres cubes avec de l'eau et on ajoute 5 centimètres cubes d'acide nitrique, 100 centimètres cubes d'ammoniaque et 10 centimètres cubes de carbonate d'ammoniaque. Finalement, on laisse refroidir et on parfait le volume à 500 centimètres cubes. La liqueur bien mélangée est versée dans un grand vase, et on en prélève 100 centimètres cubes qui sont traités par la liqueur de sulfure de sodium dans les mêmes conditions que les 100 centimètres cubes de solution de minerai.

De telle façon que s'il a fallu, pour précipiter la quantité de zinc (Z) et obtenir sur le papier au plomb une teinte brune, employer une quantité N de solution de sulfure de sodium et que, d'un autre côté pour précipiter, dans des conditions identiques, une quantité x de zinc existant dans le minerai, il ait fallu employer une quantité N' de sulfure de sodium, on déterminera la quantité de zinc du minerai au moyen de la proportion suivante :

$$\frac{N}{Z} = \frac{N'}{x}, \text{ d'où } x = \frac{ZN'}{N}.$$

En sorte que le titre T de la solution de zinc sera $\frac{Z}{N} = T$.

2252. Nota. — Pour une série d'essais faits simultanément, on pourra déterminer une fois pour toutes le titre de la liqueur de sulfure de sodium et calculer ensuite la quantité de zinc par une simple multiplication.

Il ne faut pas oublier que les 100 centimètres cubes de liqueur employés correspondent à 0^{sr},500 de minerai. En multipliant par 200 la quantité de zinc trouvée, on aura la teneur p. 100.

2253. Remarques. — I. Comme on ne prend pour un essai que le cinquième de la liqueur, on fait l'essai en double en considérant le premier comme un essai approximatif et préliminaire ; le second sera exécuté dans des conditions plus précises, il fournira le résultat définitif.

Nota. — On pourrait aussi opérer *par retour* en ajoutant un excès de sulfure de sodium que l'on précipiterait ensuite en faisant couler dans la liqueur une solution titrée de sel de zinc ammoniacal jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur essayée ne donnât plus de coloration avec le papier au plomb. De cette manière on verrait venir la fin de la réaction annoncée par

la décoloration progressive des teintes brunes que donnent les gouttes d'épreuve.

2254. — II. Certains auteurs recommandent de faire simultanément, c'est-à-dire avec deux burettes différentes, l'essai pour titre et l'essai du minerai. Nous préférons effectuer les essais successivement avec la même burette, car la graduation de ces instruments présente souvent des écarts assez sensibles.

2255. — III. Lorsque le minerai soumis à l'essai renferme une proportion notable de fer, il arrive que l'hydrate de fer retient facilement une petite quantité de zinc.

Il sera donc convenable, lorsque le dosage à faire devra être *très précis* ou lorsque le minerai sera très ferrugineux, d'ajouter à la liqueur type de zinc une quantité de fer à peu près égale à celle que renferme le minerai.

On se sert dans ce but d'une solution de chlorure ferrique contenant 25 grammes de fer par litre. 1 centimètre cube de cette liqueur correspond à 0,025 Fe.

Si donc l'on se trouve en présence d'un minerai contenant 10 p. 100 de fer, soit 0 gr. 250 pour une prise d'essai de 2,500 gr., on ajoutera à la liqueur type 10 centimètres cubes de liqueur ferrique soit $10 \times 0,025 = 0,250$ gr. Fe.

2256. — IV. Papier au carbonate de plomb, dit *papier au plomb*. On appelle ainsi un papier épais et glacé imprégné de sel de plomb. On en trouve, dans le commerce, qui convient spécialement pour cet usage. On le conservera dans des flacons bien bouchés à l'abri des vapeurs du laboratoire.

2257. — V. Il est évident, que, si le minerai à analyser ne contient pas de métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré, le mode opératoire sera grandement simplifié. La liqueur de reprise par HCl sera traitée directement par un excès d'ammoniaque, etc,

b. *Procédé par le ferrocyanure potassique (procédé GALETTI-FAHLBERG modifié).*

2258. Principe. — Précipiter le zinc à l'état de ferrocyanure double de zinc et de potassium ($Zn^3 K^2 Fe^2 Cy^{12}$) par le ferrocyanure de potassium, en opérant dans une solution légèrement chlorhydrique, avec titrage en retour¹, au moyen d'une solution titrée de chlorure de zinc.

¹ Le mode opératoire décrit ci-contre est le résultat de recherches récentes faites au Laboratoire de chimie analytique de l'Université de Liège par MM. LL. DE KONINCK et E. PROSR. Il présente sur le procédé par titrage direct l'avantage de permettre à l'opérateur de prévoir l'approche du terme de l'essai et de juger de celui-ci avec plus de certitude.

Nous avons transcrit textuellement la description aussi nette que concise de ce procédé.

2259. Solutions à employer. — 1° Une solution de *chlorure zincique* aussi peu acide que possible, contenant 10 grammes de zinc par litre

2° Une solution de *ferrocyanure potassique*, contenant 27^{sr},050 de ce sel par litre. Le titre de cette solution est de 0,00625 si le produit est chimiquement pur.

3° Acide chlorhydrique, densité 1,075. Cet acide contient environ 182 grammes HCl par litre.

4° Solution aqueuse d'azotate d'urane à 1 p. 100.

5° Solution de sulfite sodique cristallisé ($\text{Na}^2 \text{SO}^3 7\text{H}^2 \text{O}$), à 10 p. 100.

2260. Détermination du rapport volumétrique du ferrocyanure potassique et du chlorure zincique. — On introduit dans un gobelet 20 centimètres cubes de la solution zincique et 100 centimètres cubes d'eau distillée; on ajoute ensuite 15 centimètres cubes de chlorure ammonique à 20 p. 100, et, *en dernier lieu*, 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de densité 1,075. On verse dans le liquide 40 centimètres cubes de la solution de ferrocyanure, on agite vivement, puis on laisse en repos pendant dix à quinze minutes, au minimum¹.

La quantité de ferrocyanure ajoutée dépasse de 1/4 environ la quantité théoriquement nécessaire à la précipitation du zinc. On titre ensuite en retour au moyen de la solution zincique, en se servant, comme agitateur, d'un tube de verre. La solution zincique est ajoutée jusqu'à ce qu'une goutte du liquide ne donne plus, même après deux minutes de contact, la moindre trace de coloration brune au contact d'une goutte de solution de nitrate d'urane à 1 p. 100. Cette dernière dissolution est placée goutte par goutte sur une plaque de porcelaine ou sur le rebord d'une assiette. Le terme de l'essai se marque avec une très grande netteté.

L'opération ci-dessus permet de fixer, une fois pour toutes, le titre de la solution de ferrocyanure².

2261. Mode opératoire. — On traite la prise d'essai du minerai (2^{sr},500) exactement comme pour le dosage du zinc par le sulfure de sodium, jusques et y compris l'élimination par ébullition, de l'acide sulfhydrique dont le liquide est chargé après la séparation du précipité des sulfures des 5° et 6° groupes.

¹ Cette précaution est nécessaire pour permettre au précipité, d'abord gélatineux et susceptible, sous cet état, d'agir sur le nitrate d'urane, de s'agréger et de devenir plus ou moins floconneux.

² La solution zincique et la solution de ferrocyanure se conservent sans altération; cette dernière doit être mise à l'abri de la lumière solaire directe.

Après avoir laissé refroidir, on ajoute 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort, puis 15 centimètres cubes d'eau de brome saturée¹, pour réoxyder les sels ferreux et aider éventuellement à la précipitation ultérieure du manganèse qui doit être éliminé.

Après avoir transvasé le liquide dans un ballon jaugé de 500 centimètres cubes, on ajoute 100 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée et 10 centimètres cubes de solution de carbonate d'ammoniaque saturée à froid ; puis on dilue jusqu'au trait de jauge, on agite pour rendre le liquide homogène et on filtre sur filtre sec. On prélève 100 centimètres cubes du filtrat, on les neutralise par l'acide chlorhydrique de densité 1,075², dont on ajoute 10 centimètres cubes en excès, puis on ajoute quelques gouttes de solution de sulfite sodique³. On laisse alors couler dans le liquide un volume mesuré de solution de ferrocyanure potassique tel qu'il y ait un excès d'environ 20 p. 100 sur la quantité supposée nécessaire à la précipitation du zinc contenu dans les 100 centimètres cubes soumis à l'essai⁴. Après avoir soigneusement mélangé, on laisse en repos pendant au moins quinze minutes, puis on titre en retour l'excès de ferrocyanure par la solution zincique (v. § 2 260).

On fait un essai comparatif sur 100 centimètres cubes d'un *titre* préparé en dissolvant, dans 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort, une quantité de zinc pur approximativement égale à celle que contient la prise d'essai du minerai. La solution est ensuite additionnée de 100 centimètres cubes d'ammoniaque forte et de 10 centimètres cubes de solution de carbonate ammonique et amenée au volume de 500 centimètres cubes.

Pour les essais courants, n'exigeant pas une exactitude rigoureuse, l'essai comparatif avec le *titre* n'est pas nécessaire, et l'on peut se baser

¹ On peut, au lieu de brome, employer l'acide nitrique pour la réoxydation des sels ferreux, à condition de détruire ultérieurement, au moyen du sulfite sodique les composés nitreux formés aux dépens de l'acide nitrique. Si on négligeait cette précaution, ces composés nitreux agiraient comme oxydants sur une certaine quantité de ferrocyanure qu'ils transformeraient en ferricyanure.

² On peut employer comme indicateur un petit morceau de papier de tournesol.

³ Si l'on néglige d'ajouter du sulfite sodique, on constate qu'après le dépôt du précipité de ferrocyanure double le liquide surnageant possède une teinte jaune très appréciable, due à la formation d'une petite quantité de ferricyanure. Cette formation de ferricyanure est empêchée par le sulfite.

⁴ Si l'on n'a aucune idée de la teneur en zinc du minerai, on détermine par un essai direct la quantité de ferrocyanure à employer. Pour cela, on prélève 100 centimètres cubes de la solution du minerai, et, après les avoir acidulés par HCl comme il a été dit plus haut, on y laisse couler la solution de ferrocyanure jusqu'à ce qu'un essai à la touche, fait au moyen du nitrate d'urane, donne une coloration brune bien manifeste. On emploiera environ 1/4 à 1/3 de solution de ferrocyanure en plus.

sur la connaissance du titre zinc du ferrocyanure déterminé expérimentalement.

2262. Calcul du résultat. — Soit x le poids de zinc contenu dans 100 centimètres cubes de la solution de minerai ;

P le poids de zinc contenu dans 100 centimètres cubes du titre ;

T le titre de la solution zincique ;

N le nombre de centimètres cubes de solution zincique employés en retour pour 100 centimètres cubes du titre ;

p le poids de zinc correspondant ;

N' le nombre de centimètres cubes employés en retour pour 100 centimètres cubes de la solution du minerai ;

p' le poids du zinc correspondant.

Comme on a employé de part et d'autre le même volume de ferrocyanure, le poids de zinc précipité des deux côtés est le même. Ce poids est, pour l'essai fait sur le titre, exprimé par :

$$P + p = P + NT$$

et pour l'essai fait sur le minerai :

$$x + p' = x + NT.$$

Ces deux quantités étant égales, on a :

$$x + NT = P + NT$$

d'où $x = P + (N - N') T$.

Le titrage se faisant sur 100 centimètres cubes = 0,5 gr. de minerai, on aura la teneur centésimale du minerai de zinc en multipliant x par 200,

Exemple :

Soit $P = 0^{\text{sr}},200$ Zn correspondant à 40 p. 100 ;

$T = 0^{\text{sr}},010$ Zn

$N = 4,7^{\text{ce}}$;

$N' = 4,1^{\text{ce}}$.

On a pour valeur de x :

$$x = 0,200 + (4,7 - 4,1) 0,01 = 0,200 + 0,006 = 0,206$$

Et, par suite, teneur zinc du minerai = $0,206 \times 200 = 41,20$.

2263. Essais comparatifs effectués par le procédé au sulfure de sodium et le procédé au ferrocyanure. — MM. L.-L. DE KONINCK

et Proscritent les résultats suivants effectués dans des conditions diverses et quelquefois par des chimistes différents :

2264. *Essais comparatifs de dosage du zinc.*

DÉSIGNATION DES MINÉRAIS	ZINC P. 100					
	PAR LE SULFURE DE SODIUM		PAR LE FERROCYANURE DE POTASSIUM			
	1 ^{er} essai.	2 ^e essai.	1 ^{er} essai.	2 ^e essai.	3 ^e essai.	4 ^e essai.
Minerai grillé exempt de cuivre.	45,28	45,30	45,42	45,52	45,52	»
Blende plombeuse grillée . . .	62,86	»	62,83	62,93	63,16	62,89
Calamine cuprifère	24,30	»	24,10	24,20	24,04	23,94
Calamine crue	55,80	»	55,30	55,35	»	»
Calamine n° 1	48,30	»	48,10	»	»	»
Calamine n° 2	51,65	»	51,59	»	»	»
Blende n° 1	36,50	»	36,80	»	»	»
Blende n° 2	42,45	»	42,15	»	»	»
Sans désignation spéciale . . .	38,29	»	38,34	38,27	38,41	38,39

2265. *Conclusion.* — Le tableau ci-dessus montre que les deux procédés fournissent des résultats sensiblement concordants.

Nous estimons que l'on devra employer concurremment les deux procédés en utilisant la même prise d'essai de 2,5 gr. de minerai. On fera donc :

Deux essais par le sulfure (dont un à titre d'essai préliminaire) sur 100 centimètres cubes de liqueur ; deux essais par le ferrocyanure sur 100 centimètres cubes de liqueur. Et on prendra la moyenne des résultats définitifs fournis par les deux procédés.

B. — DOSAGE DU PLOMB

2266. *1° Par la voie sèche.* — *Principe.* — Fondre le minerai avec un fondant réducteur dans un creuset de fer. Le plomb réduit se rassemble au fond du creuset en recueillant l'argent et l'or qui peuvent exister dans le minerai.

Le zinc se volatilise.

Le cuivre, l'antimoine, le bismuth se dissolvent partiellement dans le plomb.

2267. *Mode opératoire.* — Il présente beaucoup d'analogies avec celui qui a été décrit pour l'essai des minerais de plomb sulfurés ; aussi ne

signalera-t-on ici que les particularités relatives au traitement des minerais de zinc plombifères.

Mélanger intimement, sur une feuille de papier glacé :

Minerai sec en poudre très fine	25 grammes.
Carbonate de soude	50 —
Borax	25 —
Tartre	4 —

La mixture est introduite dans un creuset de fer forgé d'environ 250 centimètres cubes de capacité ; elle est recouverte avec 10 grammes de carbonate de soude, puis on place le creuset au four. Conduire l'opération comme s'il s'agissait d'une galène en prolongeant un peu plus l'opération.

Retirer du feu, décanter la scorie et couler le culot de plomb qui est nettoyé, s'il y a lieu, et pesé.

2268. Nota. — Si le culot de plomb retient du cuivre, de l'antimoine ou du bismuth, on le débarrasse de ces métaux. A cet effet, on dissout le culot, réduit en lame mince, dans l'acide nitrique étendu mélangé d'acide tartrique ; on étend d'eau, on ajoute quelques centimètres cubes d'acide nitrique. Finalement on recueille et on pèse le sulfate de plomb.

• **2° Par la voie humide.** — Voir analyse complète des minerais de zinc (§ 2279 et suiv.).

C. — DOSAGE DE L'ARGENT.

2269. On a vu ci-dessus que l'argent se rassemblait dans le culot obtenu pour l'essai du plomb. Si le minerai essayé est suffisamment riche en plomb, il suffit de coupeller le culot suivant les indications données dans le chapitre II de la deuxième partie.

Si les minerais à essayer ne contiennent que très peu de plomb, on fait une fonte plumbeuse avec la charge indiquée (§ 2,267) en ajoutant de 10 à 25 grammes de litharge. De cette façon tout l'argent que peut contenir le minerai passe dans le plomb. Ce dernier est ensuite coupellé.

2270. Nota. — Lorsque l'on ajoute de la litharge, il faut tenir compte de la petite quantité d'argent qu'elle renferme presque toujours.

La teneur d'argent trouvée est rapportée à la tonne de 1000 kilogrammes.

D. — DOSAGE DE L'OR

2271. Ce métal accompagnera l'argent dans le bouton de retour. Le cas échéant caractérisera sa présence et on le dosera par les procédés indiqués déjà.

E. — DOSAGE DU SOUFRE

a. *Par voie sèche (fusion avec un mélange de carbonate et de nitrate ou de chlorate alcalin).*

2272. *α. Blende crue.* — Fondre jusqu'à fusion tranquille (ce qui exige environ quinze minutes) 0,5 gr. de minerai avec 2 grammes de nitrate de potasse et 5 grammes de carbonate sodico-potassique dans un creuset de porcelaine ouvert; on reprend par l'eau bouillante et on fait passer CO^2 afin de précipiter le plomb; on filtre, puis on acidifie le filtrat et on l'évapore à sec, on humecte avec de l'acide chlorhydrique et on dilue avec de l'eau. Filtrer pour séparer la silice et précipiter SO^3 , dans la liqueur claire, au moyen de Ba Cl^2 , etc.

2273. *β. Blende grillée et calamine.* — Fondre comme ci-dessus 2 grammes de minerai avec 2 grammes de chlorate potassique et 3 grammes de carbonate sodico-potassique; reprendre par l'eau, filtrer, acidifier avec HCl et précipiter l'acide sulfurique par BaCl^2 , etc.

b. *Par voie sèche (fusion avec le peroxyde sodique).*

2274. *α. Blende crue.* — Fondre au creuset d'argent.

Minerai	1 partie.
Soude	2 parties.
Peroxyde sodique	4 —

Tout le soufre est oxydé; la masse refroidie est reprise par l'eau, on filtre, on acidifie, le filtrat avec HCl et on précipite par BaCl^2 , etc.

2275. *β. Blende grillée et calamine.* — Opérer pour la blende crue en prenant seulement une partie de peroxyde sodique pour une partie de minerai.

2276. **Remarque.** — Dans les blendes grillées et les calamines, on pourra doser le soufre par le procédé de M. ATKINSON décrit à propos du dosage du soufre dans les pyrites de fer grillées (voir § 1369).

c. *Dosage du soufre par la voie humide.*

2277. *α. Blende.* — Prendre 0,500 gr. de minerai porphyrisé, ajouter

10 centimètres cubes d'acide nitrique fumant qu'on laisse agir à froid pendant une demi-heure; on chauffe ensuite au bain-marie jusqu'à disparition des vapeurs rutilantes. Laisser refroidir, ajouter 25 centimètres cubes HCl fort, laisser agir pendant une heure et évaporer ensuite à siccité au bain-marie. Finalement on reprend par 2 centimètres cubes HCl fort, puis on dilue avec de l'eau bouillante. On filtre et lave le résidu insoluble, puis on précipite l'acide sulfurique, dans la liqueur filtrée et bouillante, par Ba Cl_2 , etc.

2278. β . *Blende grillée et calamine.* — Attaquer 2 grammes de matière par 2 à 5 centimètres cubes d'acide nitrique fumant; laisser en contact pendant une demi-heure, puis on ajoute peu à peu 15 à 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort. On évapore au bain-marie et on procède ensuite comme ci-dessus (α).

II. — ANALYSE COMPLÈTE DES MINÉRAIS DE ZINC

2279. *Avant-propos.* — MM. PROST et HASSREIDTER ont élaboré une méthode très sûre pour l'analyse complète des minerais de zinc dans lesquels on pourra doser ou rechercher : humidité¹, résidu insoluble dans les acides : As, Sb, Cu, Pb, Bi, Cd, Co, Fe, Al, Mn, Mg, Ca, CO_2 , S, SO_3 , Hg et Fl. Nous indiquerons, d'après ces auteurs, les grandes lignes de la marche de l'analyse.

On opère sur 3 prises principales :

La première sert à doser : résidu insoluble et constituants métalliques;

La deuxième sert à doser : CaO, MgO et CO_2 ;

La troisième sert à doser : SO_3 .

Enfin la recherche de Hg et Fl fait l'objet d'opérations spéciales.

Première prise.

2280. *Matières insolubles As, Sb, Cu, Pb, Bi, Co, Fe, Al et Mn.* — Attaquer 5 à 10 grammes de minerai comme on l'a dit pour le dosage du zinc seul dans la blende (voir § 2242) en ajoutant une quantité suffisante d'acide. Evaporer à sec, reprendre avec 10 centimètres cubes HCl fort et 10 centimètres cubes H_2O , diluer avec de l'eau bouillante et filtrer. On obtient ainsi un résidu R contenant les matières siliceuses insolubles (et parfois du sulfate de plomb) et un filtrat F contenant tous les métaux.

¹ L'humidité déterminée par la perte de poids du minerai à 100° C.

2281. Traitement du résidu R. — Ce résidu est détaché du filtre et mis en digestion avec une solution de tartrate d'ammoniaque ammoniacal en vue de dissoudre le sulfate plombique; puis on filtre sur le papier qui contenait le précipité. On obtient, de la sorte, une liqueur P qui peut être chargée de plomb et que l'on conserve, et, d'autre part, un résidu insoluble, qui est lavé, séché, calciné et pesé. Si c'est nécessaire, on fera l'analyse complète de ce résidu en le désagrégeant et le traitant comme une matière réfractaire acide.

2282. Traitement du filtrat F. — On y ajoute de l'acide sulfureux, (dont on chasse l'excès par l'ébullition), en vue de réduire l'acide arsénique et les sels ferriques. On dilue à 300 centimètres cubes environ et on fait passer H_2S dans la liqueur portée à 60-70° C. Le sulfure est recueilli sur filtre et on conserve la liqueur filtrée L.

Quant au précipité de sulfures, il est mis en digestion avec du sulfure sodique, qui dissout les sulfures des métaux du sixième groupe. On filtre et l'on a, d'un côté un filtrat F' contenant les sulfoles d'antimoine et d'arsenic, et, d'autre part, un précipité C formé de sulfures de Bi, Cu, Pb, Cd.

2283. Traitement du filtrat F'. — La liqueur est acidifiée, on sépare les sulfures qui sont dissous dans l'acide chlorhydrique bromé; dans la solution, additionnée d'acide tartrique et d'ammoniaque on précipite l'arsenic sous forme d'*arséniate ammoniaco-magnésien*, tandis que l'antimoine resté dans la liqueur ammoniacale est isolé par H_2S en liqueur acide et dosé sous forme de Sb_2O_3 .

2284. Traitement du précipité C. — Celui-ci est dissous dans l'acide nitrique; on joint à la solution le sulfure de plomb séparé de la liqueur P par addition de quelques gouttes de sulphydrate, filtré et traité par l'acide nitrique.

Le tout est évaporé au bain-marie en présence de quelques centimètres cubes d'acide sulfurique dilué au 1/3, on sépare ensuite par filtration le *sulfate de plomb*, qui est calciné et pesé.

Le filtrat sulfurique est sursaturé par l'ammoniaque qui précipite le bismuth à l'état d'hydrate basique, qu'on recueille sur filtre, lave, calcine et pèse sous forme de Bi_2O_3 .

Le dernier filtrat contient Cu et Cd, et parfois un peu de zinc. On éliminera ce dernier en neutralisant la liqueur ammoniacale avec de

l'acide chlorhydrique, dont on ajoutera ensuite 3 centimètres cubes en excès, et on fera passer H^2S pendant peu de temps.

Le zinc restera dans la solution dont on séparera les sulfures de cuivre et de cadmium. Ces derniers seront traités à chaud par l'acide sulfurique dilué de 5 volumes d'eau qui dissoudra le sulfure de cadmium et laissera comme résidu le *sulfure de cuivre*. Ce dernier sera dosé gravimétriquement, volumétriquement ou colorimétriquement (voir § 1043-1069), suivant son importance.

Quant au sulfate de cadmium, il sera évaporé dans une capsule de platine, et on pèsera le *sulfate cadmique* après calcination à une température modérée.

2285. Traitement de la liqueur filtrée L. — Celle-ci sera utilisée pour le dosage de Fe, Mn, Al.

On fait bouillir cette liqueur pour chasser H^2S , puis on réoxyde le fer à l'ébullition au moyen de quelques gouttes d'acide nitrique concentré. Suivant que le minerai sera plus ou moins ferrugineux, on opérera sur la totalité de la solution, ou bien seulement sur une partie aliquote.

La portion de la liqueur consacrée au dosage de Fe, Mn et Al est neutralisée exactement avec du carbonate de soude, puis on ajoute 2 à 3 grammes d'acétate sodique et on chauffe à l'ébullition. Dans ces conditions, le fer et l'aluminium sont précipités à l'état d'acétates basiques; le manganèse reste dans la dissolution. On filtre. Dans la liqueur acétique, on précipitera le manganèse sous forme de bioxyde hydraté qui sera recueilli sur filtre lavé, séché, calciné et pesé sous forme de $Mn^3 O^2$. Le précipité contenant Fe + Al est redissous dans HCl; on reprécipite par l'ammoniaque et on obtient un mélange de $Fe^2 O^3 + Al^2 O^3$ que l'on pèse. — On redissout les oxydes dans HCl et on dose Fe par le chlorure stanneux (voir § 1311). On obtient Al par différence.

Deuxième prise.

2286. CaO, MgO et CO^2 . — Pour les calamines crues, on opérera sur 0,50 gr. de matière; pour les blendes, on prendra de 2 à 5 grammes.

2287. Principe. — Chasser CO^2 par l'attaque au moyen d'un acide faible et faire barboter le gaz qui s'est dégagé dans une série de petites éprouvettes contenant de l'hydrate de baryte. Recueillir le carbonate de baryte que l'on transforme en sulfate.

Dans le résidu de l'attaque, on dosera CaO et MgO.

2288. Appareil employé. — On prend un petit ballon à long col muni d'un tube latéral et fermé par un bouchon percé de deux trous dans lesquels passent :

1° La tige d'un réservoir à robinet;

2° Un tube de verre recourbé communiquant avec un laveur à potasse caustique; ce tube plonge jusqu'au fond du petit ballon.

Le tube latéral communique avec une série de 3 éprouvettes de 150 millimètres de hauteur et 20 millimètres de diamètre, chargées avec une solution saturée d'hydrate barytique.

2289. Mode opératoire. — Au moyen du réservoir à robinet, verser dans le petit ballon 25 centimètres cubes de $\frac{\text{HCl}}{5}$; l'acide carbonique se dégage. Lorsque l'attaque se ralentit, on chauffe peu à peu à l'ébullition et en même temps on fait passer (au moyen d'un aspirateur) un courant d'air privé de CO^2 .

Finalement, on filtre le contenu des petites éprouvettes sur un papier plissé et à grain peu serré. Il faut que la filtration soit rapide pour éviter la carbonatation de la baryte. Le carbonate de baryte est dissous sur le filtre au moyen de l'acide chlorhydrique et dans la solution on précipite la baryte par addition d'acide sulfurique.

Le poids de sulfate de baryte ainsi formé permet de calculer aisément la teneur d'acide carbonique.

Pour doser la chaux et la magnésie, on filtre le résidu resté dans le ballon d'attaque; la liqueur claire est chauffée à l'ébullition pour chasser toute trace d'acide sulfhydrique, puis on ajoute de l'eau de brome, et enfin un excès d'ammoniaque exempte de carbonate, afin de précipiter le fer, l'alumine, le manganèse. On filtre, et le filtrat, porté à l'ébullition, est additionné d'oxalate d'ammoniaque pour précipiter la chaux. Quant à la magnésie, on la précipite par le phosphate d'ammoniaque dans la liqueur séparée de l'oxalate de chaux.

DOSAGE DU SOUFRE ET DE L'ACIDE SULFURIQUE

2290. Le soufre total est dosé par la voie sèche, ainsi qu'on l'a indiqué déjà (voir § 2272 et suivants).

Pour doser l'acide sulfurique on traite, au bain-marie, 5 grammes de minerai par 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique dilué au 1/10^e, et on décante la liqueur sur un filtre. On renouvelle ce traitement, puis on concentre les liqueurs jusqu'à 100 centimètres cubes environ. Il suffit alors de neutraliser la majeure partie de l'acide libre

par l'ammoniaque et de précipiter l'acide sulfurique à l'ébullition, par addition de $BaCl_2$, etc.

RECHERCHE ET DOSAGE DU MERCURE

2291. Traiter 10 à 20 grammes de minerai par HCl fort au bain-marie en ajoutant peu à peu du chlorate de potasse. On élimine la majeure partie du chlore, puis on étend et on fait passer H_2S .

Le précipité est mis en digestion avec du sulfure d'ammonium; le résidu comprenant les sulfures des métaux du cinquième groupe est traité par l'acide nitrique, qui laisse le sulfure de mercure comme résidu. Ce dernier est dissous dans l'acide chlorhydrique bromé et dans la liqueur de chlorure mercurique obtenue de la sorte, on précipite le mercure par le chlorure stanneux ou autrement (voir § 1944).

2292. Remarque. — On peut aussi rechercher et doser le mercure par la voie sèche en traitant de 30 à 50 grammes de minerai, mélangés de chaux, dans le tube de combustion, de manière à distiller le mercure qui est recueilli et pesé. On suivra pour cela les indications détaillées qui ont déjà été données (voir § 1939).

RECHERCHE DU FLUOR

2293. Principe. — Chauffer le minerai avec de l'acide sulfurique et de la silice artificielle ou du verre pilé. Le fluor est transformé en fluorure de silicium volatil, que l'on fait passer dans un tube absorbeur de PÉLIGOT renfermant de l'eau ammoniacale. Si le fluor est présent, il se forme, dans l'absorbeur, de la silice gélatineuse, par suite de la décomposition du fluorure.

2294. Mode opératoire. — On prendra 5 grammes de minerai que l'on mélangera avec 1 à 2 grammes de silice artificielle; puis on traitera le tout par l'acide sulfurique concentré en chauffant modérément. Le petit ballon porte un bouchon percé de trois trous. Par l'un passe la tige d'un réservoir à robinet pour l'addition de l'acide; le second, muni d'un bout de tube de caoutchouc et d'une pince, communique avec l'air extérieur; il permet, vers la fin de l'opération, de balayer l'appareil par un courant d'air. Le troisième tube est relié à l'absorbeur de PÉLIGOT.

2295. Exemples d'analyses (d'après MM. PROST et HASSREIDTER).

1° BLENDE CRUE		
	A	B
Zn	32,47	52,58
Pb	6,52	3,04

ZINC

73

	A	B
Ag	0,0367	0,0709
As	traces	traces
Sb	0,06	0,01
Cu	0,05	0,012
Cd	0,15	0,55
Fe	12,42	2,51
Al ² O ³	1,47	0,30
Mn	0,48	»
CaO	2,90	1,21
MgO	1,02	0,42
Fl	0,23	»
S	19,82	24,40
CO ²	2,41	7,92
SO ³	1,08	0,18
Résidu insoluble dans l'eau régale. . .	14,04	4,52

2296.

2° BLENDE GRILLÉE

	C	D
Zn	39,50	61,84
Pb	8,50	11,44
Ag	0,025	0,006
As	0,20	»
Sb	traces	»
Cu	0,40	»
Cd	»	traces
Fe	18,13	1,75
Al ² O ³	1,12	0,23
CaO	2,30	0,65
MgO	»	»
S	2,70	2,00
Matières insolubles dans l'eau régale. .	3,40	1,00

2297.

3° CALAMINE CALCINÉE

	E	F
Zn	45,86	55,80
Pb	6,40	6,20
Ag	0,0216	0,0125
As	»	traces
Sb	»	0,04
Cu	traces	0,02
Cd	0,25	0,17
Fe	8,20	2,38
Al ² O ³	2,13	1,05
CaO	3,82	3,82
MgO	0,98	0,57
S	0,85	1,05
CO ²	5,36	2,18
Résidu insoluble dans l'eau régale. . .	9,56	9,52

MARCHÉ DES MINÉRAIS DE ZINC¹

2298. La calamine est vendue calcinée. On considère qu'il est inutile de payer les frais de transport de l'acide carbonique, qui peut être aisément chassé sur le lieu d'extraction.

La valeur V de la tonne de 1015 kilogrammes de *calamine* sous vergue à Anvers est donnée par la formule :

$$V = \left[T - \left(\frac{T}{5} + 1 \right) \right] P - K$$

dans laquelle T = teneur de zinc ;

P = cours moyen du zinc à Londres pendant le mois de la livraison ;

K = Frais de traitement (environ 70 francs).

Formule de Bleiberg pour la blende pure :

$$V = \frac{90}{100} P (T - 2) - K$$

K = 75 francs au cours du zinc de £ 15 ; il est augmenté de 5 francs pour chaque livre sterling de hausse.

Pour la blende mixte, on calcule le zinc par la formule précédente ; le plomb est compté suivant sa teneur, diminuée de 8 unités. L'argent est payé suivant sa teneur diminuée de 150 grammes.

Examen du zinc commercial.

2299. Le zinc du commerce n'est jamais pur. Il renferme toujours du plomb, du cadmium et du fer ; il peut contenir, en outre, de l'arsenic, de l'antimoine, de l'étain, du cuivre, ainsi que du nickel, du cobalt, du soufre, du carbone, du silicium, du phosphore, etc.

Généralement on ne rencontre l'étain que dans le zinc de refonte ; il provient des soudures.

Nous examinerons les procédés employés pour le dosage et la recherche des matières étrangères les plus importantes.

2300. Dosage du plomb, du cadmium, de l'étain et du cuivre. — Traiter, dans un grand gobelet couvert, 40 grammes de zinc par

¹ Voir P. CHALON (*Aide-mémoire du mineur*) et agenda DUNOD (*Mines et métallurgie*).

un mélange de 35 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et 230 centimètres cubes d'eau distillée; laisser déposer du soir au lendemain.

Le résidu insoluble contient la totalité du plomb, la plus grande partie du cadmium, l'étain, le cuivre, etc. On le recueille sur un filtre et on le lave parfaitement, puis on le détache et on le fait tomber dans un gobelet où il est traité par l'acide nitrique de densité 1,24.

Tout doit se dissoudre. Si la solution reste louche, on peut conclure à la présence de l'étain. Dans ce cas, on évapore à siccité pour insolubiliser l'acide *métastannique* qui est recueilli sur filtre. On s'assurera qu'il ne renferme pas d'antimoine.

La liqueur nitrique est additionnée de 2 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et évaporée au bain-marie pour insolubiliser le sulfate de plomb; on reprend par l'eau et on filtre le *sulfate de plomb* qui est pesé.

Le filtrat est additionné de 5 centimètres cubes HCl fort et dilué jusqu'à 150 centimètres cubes. On fait alors passer un courant de H²S qui précipite le cuivre et le cadmium. Le précipité obtenu est filtré, lavé et traité par un excès d'acide sulfurique au 1/5; on chauffe au bain-marie. Le sulfure de cadmium se dissout et il reste du *sulfure de cuivre* que l'on dose par les procédés habituels.

Quant au cadmium, il reste dans la dissolution D que l'on conserve.

On a vu ci-dessus qu'une partie du cadmium était dissoute avec le zinc; pour la séparer on dilue la solution sulfurique principale à 600 centimètres cubes, on y ajoute 18 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort et on soumet à l'action d'un courant lent de H²S.

Dès que le sulfure de zinc commence à se séparer on arrête le courant et on filtre le précipité qui est un mélange de sulfure de zinc en petite quantité et de sulfure de cadmium.

Le précipité est redissous dans très peu d'acide chlorhydrique et on réunit cette liqueur à la solution D. On a ainsi la totalité du cadmium que l'on précipite par un courant de H²S. Le sulfure (qui doit être jaune franc) est dissous dans l'acide sulfurique dilué; on reçoit la liqueur dans une capsule de platine tarée et on évapore à sec; puis on calcine au rouge sombre et on pèse le *sulfate cadmique* (Cd SO⁴).

2301. Dosage du fer. — *a. Volumétriquement.* — Dissoudre à l'abri du contact de l'air 20 grammes de zinc dans l'acide sulfurique au 1/5; lorsque la dissolution est achevée, on verse, dans la solution diluée à

1 litre avec de l'eau distillée, de la liqueur titrée de permanganate potassique jusqu'à coloration rose persistante. Connaissant le titre de la liqueur on calcule aisément la teneur de fer.

2302. Nota. — On emploiera une liqueur de permanganate faible. La liqueur qui sert pour le dosage du fer dans les minerais de fer (voir § 1300) et dont 1 centimètre cube = 0,0165 Fe environ, sera étendue de quatre fois son volume d'eau; de cette manière son titre sera d'environ 0,0033.

Il ne faudra pas manquer de faire un essai à blanc avec les réactifs pour déterminer la quantité de permanganate qu'ils exigent pour donner une coloration rose franc. On tiendra compte de cette constante.

2303. β . Gravimétriquement. — Dissoudre 50 grammes de zinc dans la quantité nécessaire d'acide sulfurique au 1/5. On porte le volume de la solution à 500 centimètres cubes par exemple et on prélève, par filtration partielle, 400 centimètres cubes de liqueur correspondant à 40 grammes de métal. On y ajoute quelques gouttes de brome et un grand excès d'ammoniaque de façon à redissoudre l'oxyde zincique précipité tout d'abord et on filtre l'oxyde ferrique en flocons bruns. Cet oxyde est redissous dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on le reprécipite par l'ammoniaque et on filtre. On obtient ainsi Fe^2O^3 exempt de zinc. Il est calciné et pesé. $\text{Fe}^2\text{O}^3 \times 0,7 = \text{Fe}$.

2304. Recherche de l'arsenic et de l'antimoine : Première méthode. — En principe on traite le zinc par l'acide sulfurique dilué, chimiquement pur, et on fait barboter l'hydrogène qui se dégage dans une solution de nitrate d'argent. L'arsenic et l'antimoine présents dans le métal sont transformés en hydrogène arsénié et stibié qui sont retenus dans la liqueur argentique, en formant de l'antimoniure d'argent (que l'on recueille sur filtre et que l'on caractérise) et de l'acide arsénieux. On révèle la présence de ce dernier en neutralisant la solution par l'ammoniaque. Il se forme alors de l'arsénite argentique jaune.

2305. Deuxième méthode. — Dissoudre une quantité importante de zinc dans l'acide nitrique et sans s'occuper du résidu qui peut rester on ajoute 1 centimètre cube de liqueur de perchlorure de fer et un grand excès d'ammoniaque. Le précipité ferrique ainsi formé retient l'arsenic et l'antimoine. On le recueille sur un filtre, puis on le redissout dans l'acide chlorhydrique et on soumet la liqueur à la distillation en présence d'un excès d'acide chlorhydrique fort et de chlorure ferreux.

L'arsenic distillé; on le caractérise et on le dose s'il y a lieu. Quant à l'antimoine resté dans le résidu de la distillation, il est séparé et dosé par les moyens ordinaires.

2306. Exemples d'analyse (par MM. PROST et HASSREIDTER).

ZINC DU COMMERCE

	I	II	III	IV	V	VI
Zn	98,570	96,249	97,780	99,108	95,761	98,120
Pb	1,370	3,610	2,150	0,670	4,220	1,730
Fe	0,029	0,064	0,015	0,019	0,019	0,114
Cd	0,053	0,077	0,051	traces	traces	0,036
Sn	0,024	traces	»	»	»	»
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,046	100,000	99,996	99,797	100,000	100,000

2307. Remarques. — I. *Recherche du soufre et du carbone* (par R. FUNK). — L'auteur a d'abord recherché le soufre dans le zinc du commerce en utilisant la réaction indiquée par FISCHER; transformation de la paramidodiméthylaniline en bleu de méthylène par l'hydrogène sulfuré en présence du perchlorure de fer. On reçoit l'hydrogène, dégagé par l'action de HCl sur le zinc, dans une solution ammoniacale de sulfate de zinc et après avoir neutralisé celle-ci par l'acide chlorhydrique, on ajoute la paramidodiméthylaniline et un peu de perchlorure de fer. La moindre trace d'hydrogène sulfuré fait naître, au bout de quelques minutes, une coloration bleue persistante. On peut apprécier colorimétriquement la proportion d'hydrogène sulfuré en comparant la teinte bleue obtenue à celles que fournissent des quantités connues de H² S.

Les zincs purs du commerce renferment de 0 à 0,000025 p. 100 S. On recherche et on dose le carbone par l'analyse organique en recevant les gaz de la combustion dans une solution de sous-acétate de plomb à 2 p. 100.

La proportion de carbone ainsi trouvée varie de 0 à 0,001 p. 100.

2308. — II. *Analyse rapide du zinc employé pour la désargentation* (d'après M. GUILLAUME). — 10 grammes de métal sont attaqués par l'acide azotique étendu, on filtre, lave et pèse ensemble l'acide stannique et l'antimoniate d'oxyde d'antimoine, après les avoir calcinés au moufle. D'un autre côté, on a attaqué 10 grammes de métal par l'acide nitrique, l'acide tartrique et on a recueilli l'oxyde d'étain seul, ce qui permet d'obtenir, par différence, la quantité d'oxyde antimonique.

La liqueur filtrée de la première attaque est additionnée d'acide sulfurique et on évapore à sec au bain-marie, puis on recueille le sulfate de plomb qui est calciné et pesé.

Le filtrat du sulfate plombique est additionné d'acide chlorhydrique (3 centimètres cubes par 100 centimètres cubes de liquide) et on fait passer H² S qui sépare Cu et Cd; le mélange de sulfures est traité suivant le paragraphe 2284. Dans la liqueur filtrée dont on chasse H² S et que l'on peroxyde, on ajoute un excès d'ammoniaque pour séparer Fe² O³.

2309. *Exemple d'analyse d'un zinc de refonte employé pour la désargention* (M. GUILLAUME).

Zn	95,95
Pb	1,48
Cu	0,20
Sn	1,95
Sb	0,42
Fe	traces
	<hr/>
	100,00

Alliages.

2310. Le zinc rentre dans la composition de plusieurs alliages dont les plus importants sont le *laiton*, le *maillechort*, le *bronze*, etc. L'analyse de ces produits a été décrite à propos du cuivre (voir § 1171) et du nickel (voir § 1999).

Au chapitre xx de la 2^e partie on trouvera divers exemples de composition d'alliages renfermant du zinc.

Produits intermédiaires. — Résidus et produits industriels.

Cendres et oxydes de zinc, crasses, mattes (zinc dur).

2311. *Avant-propos.* — Ce sont les déchets de nature diverse laissés par le travail du zinc et par la galvanisation.

Les résidus de la galvanisation renferment souvent du chlore provenant du chlorure d'ammonium ajouté pour faciliter le décapage du métal à galvaniser.

Toutes les matières oxydées seront analysées de la même façon, en vue de déterminer la teneur de zinc, de chlore et d'étain. Ce dernier élément joue un rôle très important, car sa présence empêche le laminage du zinc.

Les crasses renferment le plus souvent des grenailles métalliques dont il faudra tenir compte en suivant les indications déjà données (voir § 7).

2312. *Dosage du zinc.* — Opérer sur 2,5 gr. de matière que l'on traite par 30 à 40 centimètres cubes d'eau, 5 centimètres cubes AzO^3H fort et 15 centimètres cubes HCl fort. On fait bouillir et on évapore à sec; puis on reprend par 5 centimètres cubes HCl fort et 50 centimètres cubes

H²O. Dans la solution obtenue (sans filtrer) on fait passer H²S et on continue comme pour l'analyse d'un minerai de zinc.

2313. Dosage du chlore. — Traiter 5 grammes de matière par un léger excès d'acide nitrique de densité 1,2 et on laisse l'attaque s'accomplir à froid. Lorsque tout est dissous, on sursature par l'ammoniaque et on porte la liqueur à un volume connu 250 centimètres cubes par exemple. On filtre sur un filtre à plis et on prélève 200 centimètres cubes de la liqueur claire (correspondant à 4 grammes de matière). On acidifie légèrement avec l'acide nitrique et on ajoute du nitrate d'argent qui produit un précipité de chlorure argentique. Ce dernier est recueilli, sur un double filtre taré, séché et pesé.

NOTA. — La précipitation préalable par l'ammoniaque a pour objet de séparer l'étain qui précipiterait avec le chlorure argentique sous forme d'oxyde stanno-argentique.

2314. Dosage de l'étain. — Dans un creuset de porcelaine couvert on fond 2 grammes de matière avec un mélange de 5 grammes de carbonate de soude et 5 grammes de soufre en fleurs. La masse refroidie est reprise par l'eau qui retient l'étain sous forme de sulfosel. On filtre et dans le filtrat alcalin on dose l'étain par l'un des procédés indiqués (voir 2^e partie, ch. x), finalement on pèse SnO².

MATTES (OU ZINC DUR)

2315. Le zinc des cuves de galvanisation se charge peu à peu de métaux étrangers suivant la nature du métal à galvaniser. De plus, on y ajoute du plomb.

Dans ces mattes on dosera le zinc, le plomb, le cuivre et le fer par les moyens déjà décrits.

Pour rechercher et doser l'étain, on traitera 20 grammes de matte par l'acide sulfurique au 1/5. On recueillera le résidu insoluble qui sera lavé et dissous dans l'acide chlorhydrique fort. Filtrer s'il y a lieu et ajouter à la liqueur claire du chlorure mercurique afin d'obtenir avec le chlorure stanneux (résultant de l'action de HCl sur le résidu) un précipité blanc de chlorure mercureux ou gris de mercure.

Si l'étain existe en proportion sensible, il sera dosé par le procédé ci-dessus indiqué (fusion du résidu avec le carbonate de soude et le soufre).

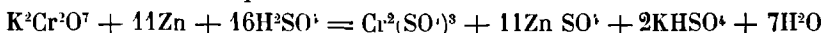
POUSSIÈRES DE ZINC

2316. La valeur de ce produit dépend de la proportion de zinc métallique qu'il renferme.

On peut doser le zinc (métal) par trois méthodes principales savoir :

2317. 1° *Gazométriquement.* — Au moyen du volumètre à gaz de LUNGE en mesurant le volume d'hydrogène dégagé, ce qui permet de calculer la teneur de zinc correspondante¹.

2318. 2° *Volumétriquement.* — Méthode basée sur la réduction du bichromate potassique en sel chromique par le zinc métallique en présence d'acide sulfurique dilué :



On traitera donc une quantité connue et plus que suffisante de bichromate de potasse par le zinc, puis on déterminera au moyen d'une solution de sulfate ferreux la quantité de bichromate qui n'a pas été réduit. On obtiendra par différence le bichromate employé pour la réaction.

La quantité de bichromate utilisée multipliée par 0,66113 fournit la quantité de zinc métallique contenu dans la poussière analysée.

2319. 3° *Gravimétriquement.* — Lorsqu'on traite une quantité connue de zinc en poudre par un excès de solution cuivrique *neutralisée*², le zinc métallique présent précipite le cuivre molécule à molécule. Il suffira donc de déterminer par un procédé quelconque la proportion de cuivre précipité. $\text{Cu} \times 1,0236 = \text{Zn}$ métallique.

BLANC DE ZINC

2320. On désigne ainsi l'oxyde de zinc que l'on emploie dans la peinture comme succédané de la céruse.

Le blanc de zinc présente le très grand avantage de ne pas noircir sous l'influence des émanations sulfhydriques; on lui reproche, en revanche, de ne pas *couvrir* autant que la céruse.

¹ Pour les détails de ce procédé gazométrique, consulter l'ouvrage de MM. PROST et HASSREIDTER, p. 45 à 48.

² Pour neutraliser une solution d'un sel de cuivre renfermant de l'acide libre, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à formation de quelques flocons persistant après agitation. On ne peut constater la neutralité au tournesol, car les sels de cuivre, théoriquement neutres, rougissent néanmoins le papier bleu de tournesol.

Le blanc de zinc peut être falsifié par addition de carbonate ou de sulfate de zinc, de carbonate ou de sulfate de chaux, de carbonate de plomb (céruse), de sulfate barytique, etc.

a. Si les acides produisent une effervescence, on dose CO_2 .

b. On recherche ZnSO_4 par lessivage à l'eau bouillante qui dissout le sulfate de zinc.

c. Pour doser les sulfates de chaux et de baryte on attaque 5 grammes de blanc de zinc par l'acide chlorhydrique étendu.

On filtre et on pèse le résidu insoluble pour avoir le sulfate de baryte. On dose la chaux dans la liqueur.

d. Si le blanc de zinc se dissout avec effervescence dans les acides et que, de plus, la solution donne par H_2S un précipité noir, on peut conclure à la présence de la céruse.

DOSAGE DU ZINC SUR LE FER GALVANISÉ

2321. D'après THOMAS-J.-P. BRUCE WARREN, le zinc se trouve, sur le fer galvanisé, sous deux états différents : une partie est alliée au fer ; une autre partie adhère mécaniquement à cet alliage.

La première partie est celle qui forme la couche protectrice du fer ; elle ne peut pas être éliminée par le mercure, mais elle peut absorber les $\frac{11}{7}$ de son poids de mercure, qu'elle perd lorsqu'on chauffe. Le zinc non allié peut être enlevé complètement par le mercure.

Pour déterminer les proportions de zinc sous chaque état, on prend un morceau de métal galvanisé et pesé que l'on plonge dans le mercure pendant quatre à huit heures, on le frotte avec un cuir mou et on le pèse de nouveau. Puis on chauffe dans une atmosphère réductrice et on pèse encore après refroidissement.

La différence entre la 1^{re} et la 3^e pesée représente le *zinc non allié* et les $\frac{7}{11}$ de la différence entre la 2^e et la 3^e pesée correspondent au *zinc allié*.

ANNEXES

1. — Analyse des minerais de zinc et des produits d'usine à zinc

par M. FRANZ MEYER. (*Zeitschrift für Angew. chemie*, 1894, n° 13.)

2322. M. FRANZ MEYER a exposé avec beaucoup de concision et de netteté les procédés qu'il préconise pour l'analyse de ces produits. A titre documentaire nous reproduisons ci-dessous la traduction de ce travail donnée par le *Moniteur scientifique* (juillet 1895).

A. — ANALYSE DU MINÉRAI

2323. A. Dosage du zinc. — On place 0,5 gramme de minéral sec et pulvérisé dans une fiole ordinaire avec 10 centimètres cubes d'eau régale (1 partie Az O³H pour 2 parties HCl). On laisse d'abord en contact à froid, puis on chauffe, jusqu'à ce que l'excès d'acide soit évaporé. Le résidu est traité par 10 centimètres cubes d'acide sulfurique (1 partie d'acide à 66° B. et 2 parties d'eau) et on évapore jusqu'à ce que les fumées blanches commencent à se dégager. Dans ces conditions, le plomb est totalement précipité. Après refroidissement, on ajoute 60 à 80 centimètres cubes d'eau bouillante, et on précipite le cuivre, le cadmium, etc., par l'hyposulfite de soude. On emploie pour cela 10 centimètres cubes d'une solution contenant 1 partie d'hyposulfite cristallisé pour 8 parties d'eau. Il faut maintenir à l'ébullition, jusqu'à ce que la liqueur soit presque limpide. Le précipité renferme, outre la gangue, du sulfate de plomb, des sulfures de cuivre, cadmium, etc., et, dans le cas des blends, du soufre. Après filtration, la liqueur claire est traitée par 5 centimètres cubes d'acide nitrique pour oxyder le fer. On fait bouillir jusqu'à ce que le soufre provenant de la décomposition de l'hyposulfite en excès soit bien rassemblé, et que la solution soit limpide. On précipite alors le fer et l'alumine par 30 centimètres cubes d'ammoniaque à 22° B. et, après refroidissement, on ajoute 20 centimètres d'eau de brome pour précipiter le manganèse. Après quelques minutes de repos, on chasse l'excès de brome par l'ébullition, et on filtre dans un bécherglas. On lave la fiole et le précipité, puis on replace l'entonnoir sur la fiole de précipitation, et on redissout le précipité avec 5 centimètres cubes d'eau régale. La nouvelle liqueur est traitée comme précédemment par 20 centimètres cubes d'ammoniaque et 20 centimètres cubes d'eau de brome; on filtre et on joint la seconde liqueur à la première. Le tout est étendu à 500 centimètres cubes. On abandonne la liqueur ammoniacale à elle-même pendant une nuit, et le lendemain on titre le zinc au sulfure de sodium, en faisant usage d'une burette de 50 centimètres cubes graduée en dixièmes de centimètre cube et d'une solution de sulfure de sodium, telle que 1 centimètre cube de cette solution corresponde, à peu près à 0,01 gramme de zinc. Comme cette solution s'altère assez facilement, il est indispensable d'en déterminer chaque fois le titre de la manière suivante.

On dissout dans un bécherglas au moyen de 10 centimètres cubes d'eau régale, un poids de zinc pur, ou mieux encore, d'oxyde de zinc

représentant à peu près la teneur des minerais que l'on essaye. La liqueur est étendue d'eau, traitée par 20 centimètres cubes d'ammoniaque, et diluée à 500 centimètres cubes. On abandonne le tout pendant une nuit.

Pour le titrage, on doit verser du premier coup la presque totalité du sulfure de sodium nécessaire à la précipitation du zinc; on détermine la fin de la réaction à la touche sur une bande de papier à l'acétate de plomb.

Dans le cas de la solution type aussi bien que dans le cas de l'échantillon à analyser, les titrages doivent être faits en double. Le second titrage n'a pas seulement pour but de contrôler le premier. En effet, les tâtonnements inévitables ne permettent de déterminer du premier coup le volume de sulfure de sodium qu'avec une approximation de 0,5 cm³. Dans le deuxième titrage, on verse directement la presque totalité du réactif, et on détermine les fractions de centimètre cube beaucoup plus exactement que dans le premier cas. Employée sous cette forme, la méthode de SCHAFFNER donne de bons résultats. Il va sans dire que si le minerai est exempt de l'un des métaux que nous avons énumérés, il suffit de supprimer l'opération nécessaire à sa précipitation.

2324. B. Dosage du soufre dans les blendes. — Cette méthode est identique à celle que LUNGE a décrite¹ pour l'analyse des pyrites. On traite 0,5 gr. de blende bien sèche et finement pulvérisée, par 10 centimètres cubes d'acide nitrique fumant, dans une fiole ordinaire. S'il se sépare un peu de soufre, on le redissout par addition de quelques cristaux de chlorate de potasse. On évapore à sec à deux reprises en présence d'acide chlorhydrique (23°B), on reprend par 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on étend à 80 ou 100 centimètres cubes, on précipite le fer par 20 centimètres cubes d'ammoniaque, on filtre et on lave le précipité.

La liqueur filtrée est débarrassée de l'excès d'ammoniaque par ébullition, acidulée au moyen de 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, et précipitée par une solution bouillante de chlorure de baryum. Dans ces conditions, le précipité de sulfate de baryte se rassemble bien et se filtre sans difficulté.

¹ *Zeits. Anal. Chem.*, XIX, p. 419.

B. — ANALYSE DES MINÉRAIS GRILLÉS

2325. A. Dosage du zinc. — Il s'effectue comme dans le cas des minerais.

2326. B. Dosage du soufre. — Le dosage se fait sur 2 grammes, et l'opération est conduite comme dans le cas de la blende. Avant de précipiter le fer par l'ammoniaque, il est bon de détacher au moyen d'une baguette de verre les parcelles de silice adhérentes au fond de la fiole.

Dans l'usine même, le chef de grillage peut se rendre compte de la marche de ses fours de la manière suivante : il place un échantillon du produit grillé dans une petite fiole avec 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 11 ou 12° B. Il chauffe le mélange, en même temps qu'il introduit dans le col de la fiole une bande de papier imprégné d'acétate de plomb neutre ou légèrement basique. A la teinte plus ou moins brune que prend le papier, il juge si le minerai est ou n'est pas suffisamment grillé.

C. — ANALYSE DES RÉSIDUS DE CORNUES

2327. A. Dosage du zinc. — Le titrage s'effectue sur 1 gramme d'échantillon. L'opération est conduite comme pour l'analyse des minerais.

2328. B. Dosage du soufre. — Comme dans le cas du minerai grillé.

D. — ANALYSE DU ZINC BRUT

2329. On dissout 5 grammes de tournure ou de limaille dans l'acide sulfurique dilué (1 partie d'acide pour 4 parties d'eau). Lorsque tout dégagement d'hydrogène a cessé, on chauffe encore pendant quelques instants, puis on sépare le plomb non dissous par filtration, en recueillant la liqueur filtrée dans une fiole jaugée de 500 centimètres cubes. Après refroidissement on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, on agite et on prélève 50 centimètres cubes (soit 0,5 gr. de zinc) que l'on traite par 10 centimètres cubes d'hyposulfite de soude. On effectue le titrage du zinc comme dans le cas des minerais.

E. — ANALYSE DE LA POUDRE DE ZINC .

2330. Pour le dosage du zinc total, on opère comme dans le cas des minerais. Pour déterminer la proportion de zinc métallique qu'il est intéressant de connaître, lorsqu'on emploie la poudre de zinc comme réducteur, je me sers d'un appareil que j'ai construit spécialement à cet effet.

F. — ANALYSE DU BLANC DE ZINC

2331. Le dosage du zinc s'effectue comme dans les minerais.

II. — Préparation du zinc pur, pour l'appareil de Marsh.

2332. Pour produire un dégagement régulier d'hydrogène dans l'appareil de MARSH, on prendra un alliage de zinc pur, à 2 p. 100 de plomb pur, qui s'attaque mieux par les acides que le zinc seul.

2333. Zinc pur. — Dissoudre le zinc du commerce dans l'acide chlorhydrique étendu, ajouter du perchlorure de fer en quantité suffisante, puis de l'ammoniaque en excès et du carbonate d'ammoniaque. On séparera de la sorte le fer ajouté et avec lui l'arsenic, l'antimoine et le plomb. Dans la liqueur filtrée acidifiée on précipitera le zinc par le carbonate de soude après avoir détruit les sels ammoniacaux, et le précipité de carbonate préalablement calciné sera réduit par le charbon de manière à obtenir du zinc par distillation.

2334. Plomb pur. — Dissoudre le plomb marchand dans l'acide nitrique additionné d'acide tartrique; précipiter par l'acide sulfurique et réduire le sulfate de plomb avec du carbonate de soude.

2335. Nota. — L'alliage zinc (98 p. 100) et plomb (2 p. 100) essayé à l'appareil de MARSH ne devra pas donner la moindre tache brune d'arsenic ou d'antimoine.

2336. — M. TRUCHOT a décrit récemment (*Annales de chimie analytique*. — N° du 15 juillet 1897) une méthode simple et rapide pour l'analyse des minerais oxydés de zinc.

Analyse des lithopones.

par M. COPALLE

(*Annales de chimie analytique*, 15 février 1907.)

2337. Depuis la reprise de la campagne contre la céruse, des succédanés, aux noms variés, sont lancés sur le marché, et j'ai été appelé à en examiner, ces derniers temps, un assez grand nombre.

Jusqu'ici, à part les blancs pour badigeons, s'employant directement à l'eau, l'imagination des inventeurs ne semble avoir réussi qu'à créer une grande variété de noms pour un même produit. D'une façon générale, tous ces blancs, destinés au remplacement de la céruse, sont des lithopones d'origines diverses, purs ou mélangés de quelque autre pigment blanc, tel que l'oxyde de zinc, le sulfate de baryte etc. Par suite, pour tous ces composés, lorsque leur fabrication a été bien conduite, leurs qualités (pouvoir couvrant et solidité) sont en raison directe de leur richesse en sulfure de zinc. Cependant la nature des autres constituants n'est pas sans influence; aussi lorsqu'une couleur de ce genre est soumise à l'examen d'un chimiste, est-il nécessaire d'en faire un essai complet.

Dès 1902, le D^r Paul Drawe, dans *Zeit. für ang. Chemie*, a indiqué une méthode de détermination des quantités respectives de sulfate de baryte, de sulfure et d'oxyde de zinc que je rappelle sommairement.

On fait une première attaque par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, qui permet de doser l'insoluble (sulfate de baryte) et le zinc total.

Par une deuxième attaque avec l'acide acétique à 1 p. 100, on dissout l'oxyde de zinc seul; le résidu, traité comme précédemment, donne le zinc existant sous forme de sulfure. La différence entre les deux dosages, donne le zinc existant sous la forme d'oxyde ou de carbonate.

Ainsi que l'a fait remarquer à juste titre M. Ch. Coffignier dans ses mémoires publiés en 1902 dans le *Bulletin de la Société Chimique*, il est nécessaire d'opérer l'analyse sur le produit lavé, lorsque l'épuisement à l'eau laisse un résidu appréciable, ce qui est, d'ailleurs, assez rare et ne doit pas exister dans les produits bien fabriqués.

La présence d'une petite quantité d'eau de combinaison (ne partant pas à l'étuve à 100°-110°) que le même auteur a admise pour expliquer les manquants dans certaines analyses complètes est, en effet, assez fréquente et facile à reconnaître qualitativement par chauffage des produits

au rouge sombre dans un petit tube de verre fermé d'un bout; suivant l'expression des minéralogistes, ils donnent de l'eau dans le tube.

Mais, dans aucune analyse, on ne semble avoir signalé que presque tous les lithopones renferment de petites quantités de baryte soluble dans les acides étendus, devant se trouver, par suite, à l'état de carbonate. Pendant l'attaque oxydante, cette baryte se trouve précipitée par l'acide sulfurique formé et est ainsi comptée sous un état qu'elle ne possédait pas dans le produit primitif. Il est facile de le vérifier en comparant les insolubles de 2 attaques, l'une oxydante, et l'autre par l'acide chlorhydrique seul étendu d'eau. La précipitation directe par l'acide sulfurique de cette deuxième solution confirme, d'ailleurs, absolument l'écart de ces deux dosages. J'ai trouvé ainsi, dans de récents échantillons, des teneurs de baryte, évaluées en carbonate, de 0,84, 1,43, 1,60 p. 100.

Voici la méthode d'analyse que j'emploie.

2338. Essai qualitatif. — Attaque par HCl à l'ébullition; addition ultérieure d'eau chaude, ce qui permet de reconnaître immédiatement la présence de H₂S et d'un insoluble; dans la liqueur on recherche, d'une part, la baryte, de l'autre, le zinc, l'alumine, la chaux et la magnésie, qui peuvent exister comme adultérants.

2339. Sels solubles. — 2 grammes sont épuisés par l'eau chaude, et l'on vérifie sur le résidu de l'évaporation la nature des sels dissous.

2340. Humidité. — On détermine sur 2 grammes la perte à l'étuve.

2341. Insoluble. — 1 gramme est oxydé par l'acide azotique à 40°-B, d'abord à froid, puis à chaud; après addition subséquente d'acide chlorhydrique, on concentre doucement à un volume très réduit; on reprend par l'eau chaude; on filtre et l'on calcine l'insoluble, qui représente le sulfate de baryte correspondant à la baryte totale.

Dans les lithopones dont la teneur en insoluble dépasse 66 à 68 p. 100 il est nécessaire de vérifier, par un dosage de la baryte, que l'augmentation de cet insoluble n'est pas due à un apport de kaolin.

2342. Zinc total. — La liqueur filtrée est précipitée à l'ébullition par le carbonate de soude, par calcination du précipité, on obtient l'oxyde de zinc total, mais il ne faut pas oublier d'en vérifier la pureté, les lithopones renfermant presque toujours de petites quantités de fer, d'alumine et de chaux, qu'il faut naturellement déduire, si la teneur n'en

paraît pas négligeable ; dans ce cas, il est préférable et plus rapide de faire une attaque à part pour le dosage volumétrique du zinc total.

2343. Sulfure de zinc. — La liqueur séparée par filtration de l'hydrocarbonate de zinc est rendue faiblement acide et précipitée par le chlorure de baryum ; on obtient ainsi le soufre total, dont la valeur, multipliée par 3,03, donne la proportion de sulfure de zinc.

Je préfère ce mode de détermination du sulfure à la méthode de Drawe indiquée ci-dessus, parce que, les produits soumis à l'analyse étant très fréquemment remis sous la forme de pâte broyée à l'huile, dont le dégraissage rigoureusement parfait est long et difficile, les très petites quantités d'huile restantes peuvent empêcher un contact complet de la poudre avec la solution acétique à 1/10. J'ai cependant obtenu des résultats assez concordants par ces 2 méthodes.

Cette manière de déterminer le sulfure de zinc est d'ailleurs aussi rigoureuse que tout autre méthode, car les sulfures d'autres métaux ne peuvent exister qu'à l'état de traces.

2344. Oxyde de zinc. — La quantité d'oxyde de zinc correspondant au sulfure ainsi obtenu est donnée par $ZnS \times 0,835$. En retranchant ce dernier chiffre de l'oxyde total, on a, en oxyde, le zinc se trouvant réellement sous cette forme (ou sous celle de carbonate), dans la couleur analysée.

2345. Carbonate de baryte. — 2 grammes sont attaqués à l'ébullition par l'acide chlorhydrique étendu ; on étend d'eau chaude, et, après repos, on filtre et l'on précipite la liqueur filtrée à l'aide de quelques gouttes d'acide sulfurique.

Le poids du sulfate de baryte, multiplié par 0,845, donne la teneur en baryte soluble dans les acides, évaluée sous la forme de carbonate.

2346. Sulfate de baryte. — Enfin, on retranche le poids du sulfate de l'insoluble primitif, ce qui donne la teneur réelle en sulfate de baryte (sous la réserve précédente).

Cette façon d'opérer est suffisamment rapide et fixé bien sur la composition du produit à examiner.

CHAPITRE XIX

MÉTAUX SPÉCIAUX

SOMMAIRE

- Molybdène.** — Minerais. — Dosage du molybdène. — Analyse des minerais.
Titane. — Minerais. — Dosage du titane. — Analyse des minerais.
Tungstène. — Minerais. — Dosage du tungstène. — Analyse des minerais. —
Wolfram. — Scheelite.
Vanadium. — Minerais. — Dosage du Vanadium. — Analyse des minerais et des
alliages.

MOLYBDÈNE

MINERAIS

2347. Les minerais les plus importants sont :
Le molybdène sulfuré ou *molybdénite* ;
La *molybdite* ou oxyde de molybdène ;
La *wulfénite* ou molybdate de plomb.

Dosage du molybdène.

2348. On dose le molybdène :
1° Sous forme de sulfure (MoS_2) correspondant à 60,00 p. 100 de Mo ;
2° Sous forme d'anhydride (MoO_3) correspondant à 66,75 p. 100 de Mo ;
3° Sous forme de molybdate de plomb (Pb MoO_4) correspondant à
26,13 p. 100 de Mo.

ANALYSE DES MINERAIS

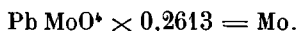
Analyse de la molybdénite.

2349. *Molybdène.* — Attaquer 0,500 gr. de minerai en poudre très fine, par 30 centimètres cubes d'eau régale. Filtrer le résidu insoluble cons-

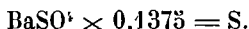
titué par du quartz et des roches inattaquables par les acides, laver à l'eau bouillante chlorhydrique, en recevant le filtrat dans une fiole-poire de 500 centimètres cubes.

La liqueur renfermant le molybdène est rendue alcaline par l'ammoniaque, filtrer le précipité qui peut se former, le redissoudre et faire une deuxième précipitation par l'ammoniaque afin de séparer le fer, l'alumine, etc.

Les filtrats ammoniacaux sont réunis dans la même fiole-poire. Acidifier par l'acide acétique dont on ajoute un léger excès (3 à 4 centimètres cubes); porter à l'ébullition et ajouter 40 centimètres cubes de solution d'acétate de plomb à 50 grammes par litre. Laisser déposer le molybdate de plomb, filtrer, laver à l'eau bouillante additionnée de quelques gouttes d'acétate d'ammoniaque, sécher, calciner et peser.



2350. Soufre. — Peser 0,625 gr. de minerai, verser dans une capsule de nickel, mélanger avec 3 grammes de peroxyde de sodium et 3 grammes de carbonates alcalins. Chauffer sur une lampe à alcool, jusqu'à fusion du mélange. Laisser refroidir, reprendre par l'eau, faire un volume de 250 centimètres cubes. Filtrer, prélever 200 centimètres cubes = 0,500 gr., acidifier par l'acide chlorhydrique, porter à l'ébullition et ajouter un excès de solution de chlorure de baryum à 10 p. 100. Laisser déposer le sulfate de baryte que l'on recueille sur filtre, lave à l'eau chlorhydrique, ensuite à l'eau bouillante, sèche, calcine et pèse.



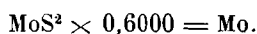
2351. Remarque. — Depuis que la méthode de dosage du molybdène par précipitation à l'état de molybdate de plomb, est connue on a à peu près abandonné les autres procédés de dosage. Nous allons toutefois les rappeler brièvement dans le cas où l'on pourrait avoir besoin de s'en servir.

Dosage du molybdène sous forme de sulfure.

2352. La liqueur contenant le molybdène est acidifiée par l'acide chlorhydrique ou par l'acide sulfurique et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite peu à peu le molybdène en donnant un précipité noir de sulfure de molybdène.

Lorsque la liqueur surnageant le précipité est tout à fait incolore on

peut considérer la précipitation comme achevée. Le sulfure est filtré, sur filtres tarés, lavé, séché. On en prend une partie aliquote que l'on chauffe dans un courant d'hydrogène.



2353. Nota. — A la pression atmosphérique il est très difficile de précipiter tout le molybdène sous forme de sulfure, même en opérant à chaud et faisant plusieurs précipitations. On arrive au contraire très facilement à une précipitation complète en mettant la liqueur à précipiter dans une fiole à pression (bouteille à eau minérale munie d'une fermeture à ressort et rendue hermétique par une rondelle en caoutchouc). Étendre à environ 400 centimètres cubes, saturer par l'hydrogène sulfuré, retirer le tube amenant le gaz, fermer la fiole. Introduire dans un bain-marie froid, que l'on chauffe très doucement jusqu'à l'ébullition qui est maintenue pendant deux heures. Laisser refroidir dans le bain-marie, retirer le flacon, filtrer.

Pendant le chauffage de la fiole il est indispensable de recouvrir le bain-marie d'un torchon très épais, afin d'éviter les accidents dans le cas où la pression viendrait à faire éclater la bouteille.

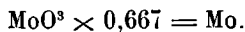
Il est prudent de se munir de lunettes protectrices.

Dosage du molybdène sous forme d'oxyde.

2354. La solution contenant le molybdate est neutralisée très exactement par l'acide azotique et traitée par un excès de nitrate mercureux.

Le précipité de molybdate mercureux est filtré, lavé avec une solution très étendue de nitrate mercureux et introduit, après combustion séparée du papier, dans un creuset de porcelaine contenant une quantité pesée de PbO. On calcine et on pèse de nouveau.

L'augmentation de poids donne l'acide molybdique.



ANALYSE DES ALLIAGES

2355. Le molybdène est allié à l'acier pour obtenir des produits spéciaux dont l'analyse a été donnée dans le chapitre relatif au fer.

On fabrique au four électrique des ferro-molybdènes dont la teneur peut aller jusqu'à 80 p. 100 de molybdène.

Le molybdène y est précipité sous forme de molybdate de plomb, après séparation du fer par une solution de soude.

TITANE

MINÉRAIS

2356. Les principaux minerais de titane sont les suivants :

Rutile, Anatase, Brookite ; constitués par de l'acide titanique à peu près pur ;

Sphène ou silico-titanate de chaux.

Fers titanés, mélanges de TiO^2 et de $Fe^2 O^3$ en proportions variables.

Le titane fait partie des constituants des sables monazités ; il accompagne souvent les minerais des terres rares.

L'acide titanique existe en faibles proportions (de 0,1 à 2 p. 100) dans presque toutes les argiles et dans beaucoup de roches anciennes.

Dosage du titane.

2357. On effectue le dosage du titane de plusieurs manières :

1° Gravimétriquement, en le pesant à l'état de TiO^2 ;

2° Volumétriquement, en le titrant par le permanganate, après réduction par le zinc ;

3° Colorimétriquement, en utilisant la réaction colorée de l'acide titanique et de l'eau oxygénée.

ANALYSE DES MINÉRAIS

2358. *Dosage de TiO^2 dans le rutile, l'anatase, la brookite et les minerais de fer titané.*

Porphyriser 0,500 gr. de matière, fondre au bisulfate de potassium, dans un creuset de platine. Opérer au-dessus d'un bec Bunsen et chauffer jusqu'à dissolution complète du minerai. Laisser refroidir, reprendre par l'eau et l'acide sulfurique. Filtrer la silice, dont on vérifiera la pureté par volatilisation au moyen d'acide fluorhydrique et de quelques gouttes d'acide sulfurique.

La liqueur de filtration de la silice est reçue dans une fiole-poire de 1 litre. Diluer à 500 centimètres cubes, neutraliser par l'ammoniaque, rendre acide par HCl (4 centimètres cubes en excès) ; ajouter 10 centi-

mètres cubes de solution d'hyposulfite de sodium à 50 p. 100, ensuite 10 centimètres cubes d'acide acétique. Porter à l'ébullition que l'on maintient pendant quinze minutes. Filtrer, laver à l'eau bouillante, sécher, calciner et peser. Ajouter au précipité quelques gouttes de solution concentrée de carbonate d'ammoniaque, évaporer à sec, calciner de nouveau et peser. Ce traitement par le carbonate d'ammoniaque a pour but de s'assurer qu'il ne restait pas d'acide sulfurique avec TiO^2 . La deuxième pesée doit concorder avec la première, sinon il faudrait en faire une troisième après un nouveau traitement par le carbonate d'ammoniaque.

Le filtrat de TiO^2 est généralement louche par suite d'un dépôt de soufre provenant de la décomposition de l'hyposulfite de sodium. On pourra le porter à l'ébullition que l'on maintiendra de quinze à vingt minutes, recueillir le précipité de soufre et le calciner afin de s'assurer que la précipitation de TiO^2 était bien complète.

2359. Dosage du fer. — Le liquide filtré de TiO^2 renferme le fer. Pour le recueillir et le doser on ajoutera 20 grammes d'acide tartrique ou citrique à la liqueur, neutralisera par l'ammoniaque et, après avoir chauffé à 80° C. environ, on ajoutera un léger excès de sulfure d'ammonium. Laisser déposer le précipité de sulfure de fer, le recueillir sur un filtre sans cendres, calciner et peser Fe^2O^3 que l'on dissoudra dans HCl fort. Titrer Fe dans la dissolution.

2360. Remarque. — S'il y avait de l'alumine dans le minerai, on doserait ce corps en même temps que l'acide titanique, par la méthode à l'hyposulfite. Il est donc nécessaire de fondre le précipité de TiO^2 , avec de la potasse, dans un creuset d'argent, reprendre par l'eau, filtrer et rechercher l'alumine dans le filtrat. A cet effet, acidifier très légèrement par HCl, ajouter un excès de carbonate d'ammoniaque qui précipitera l'alumine sous forme de flocons blancs. Laisser déposer, filtrer, calciner et peser Al^2O^3 dont on retranchera le poids de $TiO^2 + Al^2O^3$, pour avoir TiO^2 .

Dosage volumétrique du titane.

2361. Principe. — Réduire la solution de titane par le zinc, puis réoxyder par une solution titrée de permanganate de potasse.

2362. Mode opératoire. — Mettre le minerai en solution par fusion au bisulfate de potassium. Opérer sur 0,500 gr. ou 1 gramme de matière,

Reprendre par l'eau et l'acide sulfurique. Concentrer, si c'est nécessaire, de manière à n'avoir que 30 à 40 centimètres cubes de liquide. Réduire le fer et le titane par addition d'une lame de zinc que l'on retire ensuite, après l'avoir lavée à l'eau sulfurique.

Titrer le titane en faisant couler la solution de permanganate d'une burette, jusqu'à ce qu'une goutte de liqueur donne la réaction des sels ferriques avec un peu de sulfocyanure de potassium.

Noter le nombre de centimètres cubes de permanganate employé et continuer l'addition de ce réactif jusqu'à coloration rose persistante du liquide à titrer. Faire une nouvelle lecture pour avoir le permanganate employé à peroxyder le fer. On peut de la sorte titrer le titane et le fer dans la même liqueur.

Les sels de titane au minimum, s'oxydent très rapidement à l'air et le dosage tel que nous l'avons indiqué donne des résultats trop faibles.

Les auteurs qui préconisent le titrage du titane par le permanganate de potassium, recommandent d'opérer à l'abri de l'air.

Dans ce cas ils sont obligés de séparer préalablement le fer, ce qui n'est pas une opération très facile et ce qui complique beaucoup les opérations.

Dosage colorimétrique du titane.

2363. Dans les roches renfermant peu d'acide titanique, il sera beaucoup plus rapide et au moins aussi précis, d'en effectuer le dosage colorimétrique en opérant comme nous allons l'indiquer.

2364. Principe. — Le titane, en solution acide, donne, en présence d'eau oxygénée, une coloration jaune-orangé, dont on compare l'intensité à celle de liqueurs types à teneur connue de TiO_2 .

2365. Mode opératoire. — Prendre 1,250 gr. de matière finement pulvérisée que l'on verse dans un creuset de platine contenant environ 10 grammes de bisulfate de potassium deshydraté. Chauffer jusqu'à fusion que l'on maintient environ quinze minutes. Laisser refroidir, reprendre par l'eau et l'acide sulfurique ; faire tomber dans un ballon jaugé de 250 centimètres cubes. Parfaire le volume, filtrer. Prélever 200 centimètres cubes de liquide que l'on additionne de quelques décigrammes de peroxyde de sodium. La coloration jaune-orangé obtenue est comparée avec une série de liqueurs types préparées avec des quantités connues de TiO_2 .

Analyse des fontes et aciers au titane et des ferro-titanes.

2366. Nous avons examiné, dans le chapitre relatif à l'analyse du fer, de la fonte et des alliages ferro-métalliques, le dosage du titane dans ces divers produits et nous y renverrons le lecteur.

Séparation de l'acide titanique et de la silice.

2367. Fréquemment on sépare la silice de l'acide titanique par volatilisation du premier de ces corps par l'acide fluorhydrique qui est sans action sur le second. En cette occurrence il ne faut pas négliger d'ajouter à l'acide fluorhydrique quelques gouttes d'acide sulfurique. Sans cela on volatiliserait aussi une partie de TiO_2 ainsi que cela résulte des essais suivants effectués par MM. BERINGER.

On a pris de 0,0352 à 0,052 d'acide titanique et on les a traités par HFl (en quantité suffisante pour volatiliser 1 gramme SiO_2) sans et avec SO_4H_2 .
Obtenu :

TiO ² pris	TiO ² retrouvé après l'action de HFl ² .	Observations.	
0 ^{gr} ,0466	0 ^{gr} ,0340	Sans acide sulfurique.	
0 ,0340	0 ,0340	Avec	—
0 ,0414	0 ,0413	—	—
0 ,0520	0 ,0520	—	—
0 ,0352	0 ,0352	—	—

TUNGSTÈNE**MINÉRAIS**

2368. Les principaux minerais de tungstène sont :

Le *Wolfram*, ou tungstate de fer et de manganèse ;

La *Hubnerite*, ou tungstate de manganèse ;

La *Ferbérite*, ou tungstate de fer ;

La *Scheelite*, ou tungstate de chaux ;

La *Stolzite*, ou tungstate de plomb.

Dosage du tungstène.

2369. Le tungstène est toujours dosé sous forme d'anhydride tungstique WO_3 , soit que l'on attaque directement le minerai par les acides et que l'on recueille l'acide tungstique insoluble, soit que l'on précipite

un tungstate alcalin par le nitrate mercurieux et que l'on recueille le tungstate mercurieux qui donnera WO^3 par calcination.

ANALYSE DES MINERAIS

Dosage du tungstène dans le wolfram.

2370. Le wolfram est un tungstate de fer, et de manganèse, que l'on emploie pour la fabrication du ferrotungstène.

Il suffit, généralement, pour apprécier la valeur du minerai, de doser l'acide tungstique qu'il contient. Nous donnerons la méthode décrite par M. ARNOLD dans son précieux ouvrage (*Steel Works analysis*, p. 270 et suivantes).

2371. Principe de la méthode. — Désagréger le minerai par fusion avec les carbonates alcalins et précipiter l'acide tungstique sous forme de tungstate mercurieux qui laisse de l'acide tungstique par la calcination.

2372. Mode opératoire. — On opère sur 0,600 gr. de minerai porphyrisé et on le fond dans une capsule de platine, sur la flamme du chalumeau, avec 6 grammes de carbonates alcalins (mélange par portions égales de carbonates de soude et de potasse). On maintient la masse en fusion pendant cinq minutes. Il faut éviter l'emploi du nitre. La capsule de platine est introduite ensuite dans un vase cylindrique contenant 200 centimètres cubes environ d'eau bouillante; lorsque toute la matière soluble est dissoute, on lave la capsule et on la retire. On fait tomber le tout dans un ballon de 300 centimètres cubes, on complète le volume et, par filtration partielle, à travers un filtre sec, on prélève 250 centimètres cubes de liqueur correspondant à 0,500 gr. de minerai. Si le minerai contient de l'alumine, on la sépare en ajoutant un excès de carbonate d'ammoniaque et en faisant passer un fort courant d'acide carbonique.

La liqueur tungstique est neutralisée avec l'acide nitrique dilué et exempt d'acide nitreux, en ajoutant l'acide peu à peu jusqu'à ce que la dernière addition ne produise plus de dégagement d'acide carbonique. A ce moment on rend la liqueur neutre ou légèrement alcaline, par une addition modérée de solution de carbonate sodique. Le point précis de la neutralisation est déterminé au moyen d'une solution aqueuse de méthyl-orange dont on dispose quelques gouttes sur une assiette de porcelaine; tant que la liqueur est acide, *par l'acide nitrique*, une

goutte mise en contact avec le méthyl-orange donne une liqueur pourpre. L'acide carbonique n'agit pas sur le réactif coloré, de telle sorte que lorsque tout l'acide nitrique est saturé, la couleur orange de l'indicateur n'est pas modifiée.

On porte alors le liquide à l'ébullition et on ajoute, en agitant constamment, 3 centimètres cubes de solution saturée à chaud de cristaux de nitrate mercureux. Le tungstène est complètement précipité sous forme de tungstate Hg^2WO^3 mélangé de nitrate basique. On fait bouillir encore pendant quelques minutes et on laisse le précipité de tungstate se déposer. Dès que la liqueur surnageante est devenue claire, on recueille le précipité quelque peu volumineux sur un filtre sans cendres ; on lave à l'eau bouillante sans soulever le précipité pour que les eaux de lavage restent claires. Le précipité est séché et calciné avec précaution dans une capsule de platine, de façon à éviter toute perte par entraînement.

Le résidu est composé de $WO^3 + SiO^2$.

On élimine SiO^2 par la volatilisation avec l'acide fluorhydrique ; il suffit pour cela d'ajouter 2 centimètres cubes de solution aqueuse d'acide fluorhydrique et quelques gouttes d'acide sulfurique. En effet, BERINGER a montré qu'en l'absence de SO^2H^2 on peut perdre une petite quantité de WO^3 par volatilisation. Quand les acides ont été complètement chassés, on calcine au rouge et on pèse WO^3 .

$$WO^3 \times 0,793 = W.$$

Analyse complète du wolfram.

2373. Attaquer 1 gramme de minerai pulvérisé, par 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort, dans une capsule de porcelaine recouverte d'un entonnoir. Chauffer au bain de sable pendant deux heures afin de dissoudre à peu près complètement le wolfram. Ajouter 5 centimètres cubes d'acide azotique fort et évaporer à sec au bain-marie bouillant.

Reprendre par 40 centimètres cubes d'HCl étendu (1 à 4), chauffer pour dissoudre tout ce qui est soluble, filtrer, en recevant la liqueur de filtration dans une fiole-poire de 1 litre. Le précipité est constitué par l'acide tungstique et un peu de minerai inattaqué. Dissoudre WO^3 par l'ammoniaque diluée, calciner le résidu que l'on attaque une deuxième fois par l'acide chlorhydrique et l'acide azotique en opérant comme il vient d'être dit.

Le résidu renferme la gangue siliceuse et l'oxyde d'étain (cassitérite) qui accompagne généralement le wolfram. Réduire dans un courant d'hydrogène, et doser SiO_2 et SnO_2 comme dans un minerai d'étain.

Les liqueurs de filtration ayant été réunies dans la même fiole, on ajoute quelques centimètres cubes de brome et un excès d'ammoniaque afin de précipiter le fer et le manganèse.

Dissoudre le précipité dans HCl, faire un volume de 200 centimètres cubes, prélever 100 centimètres cubes pour doser Fe et 100 centimètres cubes pour doser Mn.

Le filtrat ammoniacal séparé des hydrates de fer et de manganèse sert au dosage de la chaux et de la magnésie.

2374. Exemples d'analyse. Wolfram de Limoges (par Ebelmen).

Acide tungstique	76,20
Protoxyde de fer	19,19
— de manganèse.	4,48
Magnésie	0,80
	<hr/>
	100,67

2375. Nota. — La composition du wolfram n'est pas toujours aussi simple, ainsi que le prouve l'analyse suivante du wolfram de Cornouailles (d'après MM. BERINGER).

Silice	1,2
Acide tungstique	50,1
Cassitérite	10,9
Oxyde ferreux	21,6
— manganoux	5,4
Acide niobique, alumine, etc	3,5
Chaux	2,7
Oxyde de zinc	0,22
Arsenic	0,51
Soufre.	0,20
	<hr/>
	99,33

ANALYSE DE LA SCHEELITE

D'après P. TRUCHOT ¹.

2376. On attaque 4 grammes par l'acide nitrique on évapore à sec, en chauffant pendant vingt-quatre heures à presque 100° C. et on reprend par l'acide nitrique. La chaux et une partie des oxydes de fer, de manganèse, etc., sont en solution; WO_3 avec de la silice et des oxydes de fer et de manganèse restent insolubles. On reprend ce résidu par de l'eau

¹ *Les Petits Métaux*, Gauthier-Villars et Masson et C^o éditeurs.

régale chlorhydrique à l'ébullition plusieurs heures. Le nouveau résidu insoluble contient tout l'acide tungstique avec de la silice, etc. On lave à l'eau bouillante, on reprend par l'ammoniaque et on évapore à sec la solution ammoniacale qui donne l'anhydride tungstique.

La solution nitrique est évaporée à sec à 150-160° C. jusqu'à décomposition des azotates de fer et de manganèse, on reprend par l'eau, puis par une solution saturée d'azotate d'ammoniaque qui dissout toute la chaux, on la précipite par l'oxalate d'ammoniaque, puis on reprend les oxydes insolubles par l'acide chlorhydrique et on dose le fer et le manganèse par les méthodes connues.

Le dosage du tungstène dans la scheelite par fusion alcaline, peut être faussé par la présence de l'acide molybdique si l'on précipite au nitrate mercurieux.

2377. Alliages. — Les aciers au tungstène sont d'un usage fréquent ; il en a déjà été question (voir ch. XI).

2378. Réactions colorées de l'acide tungstique (par M. E. DEFACQZ).

La combinaison du tungstène est d'abord transformée en acide tungstique : on traite alors cet acide par quatre ou cinq fois son poids de bisulfate de potasse et quelques gouttes d'acide sulfurique ; on chauffe doucement, dans ces conditions, l'acide tungstique se dissout ; on ajoute alors assez d'acide sulfurique pour que le contenu de la capsule ne se prenne pas en masse par refroidissement.

Une goutte de cette solution est mélangée avec une goutte de réactif s'il est liquide ou une parcelle s'il est solide ; en opérant comme il est dit ci-dessus on obtient avec :

Réactifs.	Coloration.
Phénol.	Rouge de Saturne extrêmement intense.
Hydroquinone . . .	Violet améthyste — —
Acide salicylique . .	Rouge de Saturne très intense.

Toutes ces colorations sont détruites par l'eau.

Les réactions fournies par l'hydroquinone et le phénol sont les plus sensibles ; elles permettent facilement de déceler 1/500 de milligramme d'acide tungstique.

VANADIUM

MINÉRAIS

2379. Les minerais de vanadium proprement dits n'existent pas en

masses bien considérables ; c'est dans les cendres de certains anthracites du Pérou qu'il faudrait aller chercher le vanadium pour alimenter une production un peu importante. Ces anthracites renferment environ 2 p. 100 de cendres contenant 40 à 70 p. 100 d'acide vanadique.

Parmi les espèces minérales qui renferment du vanadium, il y a lieu de citer :

La *Carnotite* ou vanadate d'uranium et de potassium ;

La *Descloizite* ou vanadate de plomb et de zinc ;

La *Voldorthite* ou vanadate de plomb.

A l'état de traces le vanadium existe dans un grand nombre de roches.

On a découvert récemment dans l'Amérique du Sud un gisement important de minerai de vanadium donnant à l'analyse.

Sulfure de vanadium	39,84
Sulfure de molybdène.	1,57
Sulfure de nickel	1,49
Sulfure de fer	4,07
Sulfure d'arsenic	néant
Sulfure de cuivre	néant
Sulfure de manganèse.	néant
Soufre libre	30,57
Phosphore	néant
Silice	13,60
Alumine	2,46
Eau combinée, acide carbonique	5,00
Chaux, magnésie, etc	1,40
	<hr/>
	100,00

Dosage du vanadium.

Le vanadium peut être dosé gravimétriquement par pesée de l'anhydride V_2O_5 et volumétriquement par oxydation au moyen d'une solution titrée de permanganate de potassium.

Analyse des minerais et des alliages.

1° Gravimétriquement.

2380. Pour le dosage gravimétrique du vanadium dans les minerais et les alliages, il est d'abord nécessaire de transformer le vanadium en vanadate alcalin soluble et de le séparer des corps qui l'accompagnent.

La liqueur contenant exclusivement le vanadium peut être traitée de quatre manières pour en extraire le vanadium.

1° Précipitation à l'état de vanadate d'ammoniaque au moyen du chlorure d'ammonium. — Le vanadate d'ammoniaque, précipité au bout de douze heures dans une liqueur saturée de chlorure d'ammonium, est filtré, puis lavé sur le filtre avec de l'alcool étendu pour enlever tout le chlorure.

On sèche, on calcine et on pèse V_2O_5 .

2381. 2° Précipitation à l'état de sulfure. — La liqueur est saturée par l'hydrogène sulfuré.

Il se produit du sulfo-vanadate soluble qui est décomposé par l'acide acétique ou l'acide sulfurique et tout le vanadium est précipité à l'état de sulfure brun.

Filtrer le sulfure, laver, sécher, calciner de manière à transformer le sulfure en acide vanadique que l'on pèse.

2382. 3° Précipitation à l'état de vanadate de plomb. — La liqueur de vanadate est rendue légèrement acétique et additionnée d'une solution d'acétate de plomb qui forme un vanadate basique de plomb insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique.

Le vanadate de plomb n'ayant pas une composition bien définie on ne peut le peser pour en déduire la teneur de vanadium, il faut avoir recours au moyen suivant.

Filtrer le vanadate de plomb, le laver afin d'éliminer les sels alcalins qui l'accompagnent. Dissoudre le précipité dans l'acide azotique et ajouter de l'acide sulfurique pour précipiter le plomb à l'état de sulfate que l'on filtre.

La liqueur renfermant l'acide vanadique est évaporée à sec dans une capsule tarée, puis calcinée. Peser V_2O_5 obtenu.

2383. 4° Précipitation par le nitrate mercurieux. — La solution de vanadate alcalin est neutralisée très exactement par l'acide azotique et l'on ajoute un excès de solution de nitrate mercurieux. Recueillir le vanadate mercurieux que l'on calcine et peser V_2O_5 qui en résulte.

2° Volumétriquement.

2384. Les procédés gravimétriques sont très longs et exigent des soins méticuleux pour l'obtention de résultats convenables. Il est beau-

coup plus facile et au moins aussi exact de doser le vanadium par titrage.

Nous allons indiquer deux méthodes qui donnent toutes deux de bons résultats.

2385. 1° Titration par le sulfate ferreux. — Liqueurs nécessaires. —

a. On prépare de l'acide sulfurique pur au $\frac{1}{5}$; 1 volume d'acide monohydraté et 4 volumes d'eau distillée, densité = 25° Beaumé.

b. On fait dissoudre dans un ballon (à l'abri de l'air) 2 grammes 183 milligrammes de fer de Suède pur dans l'acide sulfurique au $\frac{1}{5}$ et l'on étend avec le même acide de manière à faire 1 litre de sulfate ferreux acide.

1 centimètre cube de cette liqueur correspond à 2 milligrammes de vanadium métal.

c. On prépare une liqueur de permanganate de potassium pur à 6 grammes par litre.

2386. Mode opératoire. — Le minerai ou l'alliage renfermant le vanadium est attaqué par l'eau régale, on ajoute de l'acide sulfurique et l'on évapore jusqu'à fumées d'acide sulfurique. Laisser refroidir, reprendre par l'eau distillée, chauffer pour dissoudre tout ce qui est soluble. Diluer à 150 centimètres cubes environ.

On ajoute à cette solution acide de vanadium, du permanganate goutte à goutte jusqu'à ce que le vanadium soit ramené à son maximum d'oxydation et que le liquide reste coloré en rose.

Cela fait, on ajoute de la solution ferreuse (b) contenue dans une burette graduée.

Quand la couleur, d'abord jaunâtre, puis verte, commence à virer au bleu ciel, on est averti que le point d'arrêt est proche.

On commence à faire des petits essais à la touche jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur, mise sur une soucoupe de porcelaine blanche se colore en bleu par l'addition d'une goutte de ferricyanure de potassium en solution étendue.

On compte alors le nombre de centimètres cubes de liqueur ferreuse employée.

Chaque centimètre cube correspond à 2 milligrammes de vanadium métal.

2387. Nota. — Pour les minerais et les alliages riches en fer, la fin de la réaction n'étant pas très nette en présence de sels ferriques, on séparera ces derniers par fusion avec le peroxyde de sodium et reprise par l'eau. Filtrer, la liqueur renferme le vanadium à l'état de vanadate, il suffit d'acidifier par l'acide sul-

furique et de titrer par le sulfate ferreux, jusqu'à ce qu'en opérant par touches avec le ferricyanure on obtienne la coloration bleue caractéristique d'un excès de sel de fer.

2388. 2° Titrage par le permanganate de potassium (méthode Em. CAMPAGNE). — La liqueur de vanadate est évaporée au bain-marie ou au bain de sable, en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique fort. On amène à très faible volume, puis on ajoute une nouvelle quantité du même acide. Au bout de trois évaporations successives avec 50 centimètres cubes HCl concentré, on peut être assuré de la réduction totale du vanadate ; il est recommandé de n'opérer que sur une petite quantité de substance de façon à avoir au maximum 0,100 gr. de vanadium métal. Après la troisième évaporation, le résidu est additionné de 10 centimètres cubes d'acide sulfurique pur et concentré ; on chauffe jusqu'à l'apparition de fumées blanches de façon à éliminer totalement l'acide chlorhydrique. On laisse refroidir, reprend par l'eau pour amener à 300 centimètres cubes environ, chauffe vers 60° C et titre par le permanganate de potassium à cette température.

La liqueur de permanganate doit renfermer 1 gramme environ de permanganate de potassium pur par litre. Pour établir son titre, on opère sur une solution renfermant une quantité connue d'acide vanadique pur et à laquelle on a fait subir les mêmes traitements qu'à la matière à analyser.

On peut calculer le titre pour vanadium d'une liqueur de KMnO_4 connaissant son titre pour fer ; il suffit de multiplier ce dernier par 0,9143.

2389. Remarque. — Dans la méthode que nous venons de décrire (d'après M. Em. Campagne) la réduction du vanadium est obtenue par des évaporations répétées avec de l'acide chlorhydrique concentré ; on peut également effectuer la réduction par l'acide sulfureux en excès ; chasser l'excès par une ébullition de trois quarts d'heure en faisant barboter dans le liquide un courant d'acide carbonique. Ajouter du permanganate titré jusqu'à coloration rose.

CHAPITRE XX

ALLIAGES

2390. Avant-propos. — La nomenclature rationnelle des alliages est très difficile ; nous n'essayerons pas de l'entreprendre. On signalera dans ce chapitre, à titre de renseignement, la composition des principaux alliages en les désignant par le nom qu'on leur donne le plus fréquemment.

A cet effet, on passera en revue les alliages les plus importants que peut former chaque métal et on suivra pour cela l'ordre alphabétique déjà adopté pour l'étude analytique de ces métaux¹.

On ajoutera, comme annexe, la composition de divers alliages spéciaux pour coussinets, antifrictions, soudures, etc.

I. — Alliages d'aluminium.

2391. A. Alliages étain-aluminium, employés pour la fabrication des instruments d'optique, de géodésie, de physique.

	I	II
Al.	88,00	48,90
Sn.	10,00	50,00
Si	1,30	0,72
Fe.	0,65	0,36
	<hr/> 99,95	<hr/> 99,98

2392. B. Alliages argent-aluminium, employés dans l'orfèvrerie et la bijouterie.

	I	II
Al.	97,4	97,7
Ag.	2,1	1,8
Si	0,1	0,1
Fe.	0,4	0,4
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

¹ Il arrivera parfois que le même alliage sera signalé plusieurs fois sous des rubriques différentes, ce qui facilitera la recherche de sa composition. Exemple : L'alliage pour les caractères d'imprimerie se trouve indiqué à l'antimoine et au plomb

C. *Alliages cuivre-aluminium.*

2393. 1° *Alliages légers.* — Employés à la place de l'aluminium quand on recherche une plus grande rigidité.

Cu.	2	à	10	p. 100
Al.	98	à	90	—
	<u>100</u>		<u>100</u>	

2394. 2° *Alliages lourds.* — Bronzes et laitons d'aluminium.

Bronzes :

Cu.	90,0	à	93,5	p. 100
Al.	10,0	à	6,5	—
	<u>100,0</u>		<u>100,0</u>	

Composition de divers bronzes d'aluminium (bronzes Cowles).

	I	II	III
Cu	88,66	90,0	91,50
Al	10,00	9,0	7,75
Si	1,33	1,0	0,75
	<u>99,99</u>	<u>100,0</u>	<u>100,00</u>

Laitons :

	I	II	III	IV	V
Cu.	67,0	71,0	55,8	55,8	67,4
Zn.	30,0	27,5	42,0	43,0	26,8
Al.	3,0	1,5	2,2	1,2	5,8
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Les bronzes et les laitons d'aluminium seront employés utilement à la place des bronzes et laitons ordinaires et, dans tous les cas, à la place du fer.

2395. D. *Ferro-aluminium.* — Employé comme agent d'affinage dans la métallurgie du fer.

	I	II	III	IV	V
Al.	73,22	70,54	67,00	70,69	74,44
Fe.	16,80	20,50	22,50	20,40	18,00
Si.	7,98	8,96	10,50	8,91	7,56
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Nota. — L'alliage le plus souvent employé dans la métallurgie du fer est le ferro-aluminium à 10 p. 100 Al.

2396. E. *Divers*. — M. JAPY a proposé l'emploi des fers à cheval confectionnés avec les métaux ou alliages suivants :

- 1° Aluminium pur ;
- 2° 85 p. 100 Al + 15 p. 100 Sn ;
- 3° 94 — 6 — Cu ;
- 4° 90 — 10 — Maillechort.

II. — Alliages d'antimoine.

2397. A. *Antimoine, plomb*. — Alliage très important qui constitue les caractères d'imprimerie et les clichés d'impression.

	I Caractères.	II Clichés.
Pb.	82 à 83	86
Sb.	18 à 17	14
	100	100

2398. B. *Antimoine, étain et divers autres métaux* (d'après M. Knab).

DÉSIGNATION	Sn.	Sb.	Cu.	Bi.	Pb.	Zn.
Poterie d'étain.	90,00	9,00	1,00	»	»	»
Métal argentin de Paris.	85,44	14,50	»	»	0,06	»
Métal du prince Robert.	84,75	15,25	»	»	»	»
Métal d'Alger	60,00	5,40	»	»	34,60	»
Pewter	88,42	7,16	3,54	0,88	»	»
Mniotor	68,63	17,00	4,37	»	»	10,00
Métal de la reine.	73,36	8,88	»	8,88	8,88	»
Métal d'Asberry	77,08	19,40	»	»	»	2,80

III. — Alliages d'argent.

2399. L'argent est allié au cuivre pour la fabrication des monnaies, médailles, bijoux et pièces d'orfèvrerie.

Les alliages les plus usités sont :

	Ag	Cu
Médailles et vaisselle.	950	50
Monnaies (5 fr.).	900	100
Monnaies (divisionnaires)	835	165
Bijoux	800	200

Nota. — L'argent forme aussi, avec divers autres métaux, notamment

avec l'or, des alliages très importants dont la composition sera relatée à propos des alliages d'or.

IV. — Alliages d'arsenic.

2400. A vrai dire, il n'existe pas d'alliage dans lesquels l'arsenic tiende une place prépondérante; cependant l'addition de cet élément en faible proportion est souvent pratiquée en vue d'obtenir des propriétés spéciales.

2401. *Exemples.* — L'addition de 0,3 à 1 p. 100 d'arsenic au plomb favorise la granulation, en petites sphères, de ce dernier métal; cette particularité est utilisée pour la fabrication du plomb de chasse.

On ajoute aussi quelques millièmes d'arsenic au bronze pour l'affiner et lui communiquer des propriétés analogues à celles du bronze phosphoreux.

	ARSENIC BRONZE.	
	A	B
Cu.	89,20	79,20
Sn.	10,00	10,00
Pb.	»	10,00
As.	0,80	0,80
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

V. — Alliages de bismuth.

2402. Le bismuth est l'élément principal, sinon comme teneur, du moins comme importance des alliages aisément fusibles dont nous présentons ci-dessous le tableau d'après M. KNAB.

NOM DES ALLIAGES	TEMPÉRA- TURE de fusion.	Bi.	Pb.	Sn.	Cd.	Cu.
Alliage de Darcet.	93° C	2	1	1	»	»
— — — — —	91°,6	5	2	3	»	»
— de Newton.	94°,5	8	5	3	»	»
— de Rose	92 à 93°	4,2	2,3	2	»	»
— de Wood	66 à 71°	7 à 8	2	2	1 à 2	»
— de Lipowitz	62°	15	8,5	4	3	»
— de Homberg	122°	1	1	1	»	»
— — — — —	»	10,5	32	48,9	»	9
— de Rouen et Dussart.	»	1	1	»	»	»

VI. — Alliages de cadmium.

2403. Ce métal rentre dans la composition de quelques alliages fusibles, notamment du métal de Wood et de Lipowitz (voir § 2402). On fond des clichés avec l'alliage suivant :

Pb	50 parties.
Sn	36 —
Cd	22,5 —

VII. — Alliages de chrome.

2404. Ce métal participe à la composition de quelques alliages dont les plus importants, sont les aciers au chrome et les ferrochromes. On trouvera quelques exemples de la composition de ces derniers à propos des alliages du fer (voir § 2423).

VIII. — Alliages de cobalt.

2405. Le cobalt pourrait remplacer le nickel dans la plupart des alliages ; mais cette substitution ne présenterait aucun intérêt ; de plus, elle serait onéreuse, car le cobalt est beaucoup plus coûteux que le nickel. Cependant, le cobalt possède la propriété de blanchir, plus que ne le ferait le nickel, les alliages dont il fait partie.

IX. — Alliages de cuivre.

2406. A. *Monnaie de billon* (en France).

Cu	95
Sn	4
Zn	1
	<hr/>
	100

2407. B. *Bronzes chinois ou japonais*, prenant une belle patine foncée.

	I	II
Sn	4,36	7,27
Cu	82,52	72,32
Pb	9,90	14,59
Fe	0,55	0,28
Zn	1,86	6,00
As	traces	traces
	<hr/>	<hr/>
	99,39	100,46

2408. C. *Bronze des télescopes :*

Cu	66
Sn	33
	99

2409. D. *Métal des cloches :*

Cuivre	78	à	82
Étain	22	à	18
	100		100

2410. E. *Bronzes industriels.*

	Cu.	Sn.	Zn.
Pièces de frottement, dures	81	17 à 18	1 à 2
— — — douces	83	15	2
Garnitures hydrauliques	86	13	1
Pièces mécaniques	88	10	2
Robinetterie de vapeur	88	8	4
Fusées d'obus	89	11	»
Culots de cartouches de fusils Gras.	90	10	»
Clous à doublages (malléables).	92	5	3
Pièces malléables.	92	8	»
Pièces très malléables.	94	6	»

2411. F. *Bronze à canons :*

Cuivre	100 parties.
Étain.	10 à 11 —

2412. G. *Métal Delta* (d'après HAMPE).

	I	II
Cu.	55,94	55,82
Pb.	0,72	0,76
Fe.	0,87	0,86
Mn	0,81	1,38
Zn.	41,61	41,41
Ni.	traces	0,06
Ph.	0,013	traces
	99,963	100,29

2413. H. *Laitons* (voir tableau § 2414).

I. — Composition des principaux alliages de cuivre employés par l'industrie.
(D'après le Dictionnaire de chimie de WURTZ).

NOMS DES ALLIAGES	DESTINATION	CUIVRE	ZINC	ÉTAIN	DIVERS
Laiton de Romilly	Travail au marteau.	70,00	30,00	»	»
— de Stohlberg	Ustensiles de ménage, chaudières.	65,80	31,80	0,20	Plomb 2,20
— Anglais	Travail au marteau.	70,29	29,26	0,17	— 0,28
— de Jemmapes	Pour les tourneurs.	64,60	33,70	0,20	— 1,50
— — — — —	Pour la tréfilerie.	61,20	35,00	0,40	— 0,40
— des doreurs	Bronzes dorés.	63,70	33,55	2,50	— 0,25
— des horlogers	Roues de montres.	60 à 66	37 à 31	13 à 14	Fer 0,7
— des armuriers	Garnitures d'armes.	80,00	17,00	3,00	Pb 1,60
Chrysocale	Faux bijoux.	90,40	8,00	»	—
— — — — —	—	86 à 88	8 à 6	6,00	—
Similar ou or de Manheim	—	80 à 88	20 à 12	»	—
Pinchbeck	—	83,33	16,67	»	—
Bracelet antique	—	83,08	15,38	1,34	—
Tombac ou cuivre blanc	Instruments de musique.	86 à 88	14 à 12	»	—
— jaune	—	88,88	5,56	5,56	—
— rouge	—	91,66	8,34	»	—
— plus rouge	Boutons, etc.	97,00	2,00	»	As 1,00
Bronze des frères Keller	3 statues de Versailles (moyenne).	91,40	5,53	1,70	Pb 1,37
— — — — —	Coussinets de machines, etc.	73,60	9,09	9,50	Fe 0,42
— — — — —	—	5,50	80,05	14,50	Pb 7,00
Alliage de Fenton	—	6,10	62,64	11,32	»
— très dur	Locomotives.	6,80	69,56	12,53	Pb 19,94
Alliage très dur, proposé par Calvert et Johnson	—	66,00	34,00	»	Pb 11,06
Métal de Muntz	Doublage de navires.	82,33	16,69	»	»
Poudre à bronzer jaune pâle	Pour peintres.	84,50	15,30	»	»
— — — — —	—	90,00	9,60	»	Fe 0,16
— — — — —	—	98,93	0,73	»	Fe 0,07
— — — — —	—	99,90	»	»	Fe 0,20
— — — — —	—	98,22	0,50	Traces.	Fe 0,08
— — — — —	—	84,32	15,02	»	Fe Traces.
— — — — —	—	»	2,30	96,46	Fe 0,30
— — — — —	—	»	»	»	Fe 0,03

2415

J. Maillechort de diverses provenances.

DÉSIGNATION	Cu.	Ni.	Zn.	DIVERS
Packfung chinois	40,4	31,6	25,4	Fe. . 2,6
—	55,0	23,0	17,0	Fe. . 3,0
—	43,8	15,6	40,6	Sn. . 2,0
Maillechort parisien	66,0	19,3	13,6	Fe. . Traces.
—	50,0	18,75	31,25	As. . Traces.
Maillechort allemand	54,0	18,0	28,0	Fe. . Traces.
— de Sheffield, pour vaisselle.	63,34	19,13	17,0	Fe. . Traces.
— — —	62,40	15,05	22,45	Fe. . Traces.
— — —	62,63	10,85	26,05	Fe. . Traces.
— — — très élastique.	57,4	13,0	25,0	Fe. . 3,0
Alfénide	59,0	10,0	30,0	Fe. . Traces.
— de Paris	50,0	20,0	30,0	
Packfung parisien	62,0	15,0	23,0	
—	65,0	16,8	13,0	Sn. . 0,2
Argentan allemand pour couverts. . .	50,0	25,0	25,0	Fe. . 3,4
— pour garnitures de couteaux.	55,0	22,0	23,0	
— pour laminier	60,0	20,0	20,0	
— pour sellerie, éperons.	57,0	20,0	20,0	Pb. . 3,0

X. — Alliages d'étain.

2416. En dehors des alliages complexes dans lesquels rentre l'étain, tels que les alliages pour coussinets, métaux antifricition, etc., ce métal forme avec le plomb une série d'alliages très usités, dont voici la composition :

Désignation.	Sn	Pb
Alliages pour vases et mesures de capacité. . .	82	18
— cuillers.	80	20
— plats, fontaines.	92	8
— papier d'étain servant à envelopper le tabac, le chocolat, etc . .	36	64
— tubes, siphons d'eau de Seltz. . .	56	44
— jouets d'enfants, soudure des ferblantiers.	50	50
— soudure des plombiers.	33	66

2417. *Nota.* — On a vu déjà que l'étain formait l'un des éléments constitutifs des bronzes. Il est allié également au fer et à l'acier pour produire les fers blancs.

Les pièces de fausse monnaie imitant l'argent sont généralement composées d'étain allié à l'antimoine. On emploie de 5 à 20 p. 100 de ce dernier métal

XI. — Alliages de fer.

2418. — Ces alliages sont très importants; ils sont employés pour l'affinage et la production des aciers.

2419. *A. Fer et manganèse* (le fer dominant). — Ces alliages sont appelés *spiegel* par abréviation du mot *spiegeleisen*; qui signifie en allemand miroir de fer, à cause de l'apparence brillante des facettes que présente la cassure de cet alliage.

Spiegel à	7 p. 100.	15 p. 100.	20 p. 100.	30 p. 100 Mn.
Fe	88,086	80,10	74,125	63,69
Mn	7,50	15,32	20,35	30,02
C	4,02	4,00	4,90	5,25
Si.	0,31	0,51	0,55	0,95
Ph	0,084	0,07	0,075	0,09
	<u>100,000</u>	<u>100,00</u>	<u>100,000</u>	<u>100,00</u>

2420. *B. Fer et manganèse* (le manganèse dominant).

Ces alliages portent le nom de ferromanganèse.

Ferromanganèse à	60 p. 100.	70 p. 100.	80 p. 100.	65 p. 100 Mn
Fe	32,646	22,181	12,055	7,065
Mn	60,60	70,70	80,21	85,28
C	5,94	6,24	6,71	6,85
Si.	0,69	0,73	0,85	0,61
Ph	0,124	0,149	0,175	0,195
	<u>100,000</u>	<u>100,000</u>	<u>100,000</u>	<u>100,000</u>

2421. *C. Fer et silicium* (ferrosilicium).

Ferrosilicium à	10 p. 100.	17 p. 100 Si.
Fe.	86,144	80,519
Mn	1,86	1,13
C	1,51	0,65
Ph	0,088	0,069
Si.	10,37	17,60
S	0,028	0,032
	<u>100,000</u>	<u>100,000</u>

2422. *D. Fer, manganèse et silicium* (silico-spiegel).

Silico-spiegel à	10 p. 100.	10 p. 100 Si.
Fe.	68,18	61,92
Mn	20,35	20,36
Si.	10,30	16,20
C	1,10	1,45
Ph.	0,07	0,07
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

2423. E. Fer et chrome (Ferrochrome).

Ferrochrome à	10 p. 100.	20 p. 100.	32 p. 100.	45 p. 100.	55 p. 100.	65 p. 100 Cr.
Fe	84,97	74,544	61,158	45,00	34,10	21,20
Cr	10,35	20,17	32,32	44,80	55,50	65,20
Mn	1,40	0,72	1,10	0,40	0,35	0,38
Si	0,51	0,53	0,50	0,40	0,56	0,38
C	3,00	3,45	4,85	8,50	9,10	11,80
Ph. . . .	0,05	0,055	0,042	»	»	»
S	0,03	0,031	0,030	»	»	»
	100,01	99,500	100,000	99,10	99,61	98,96

Nota. — Ferro-aluminium (voir § 2395).

XII. — Alliages de manganèse.

2424. — Les alliages les plus importants que forme ce métal sont les spiegels, ferromanganèses et silico-spiegels, dont il a été question ci-dessus (voir § 2419).

Il rentre aussi dans la composition de certains bronzes et il peut également être allié à l'aluminium.

XIII. — Alliages de mercure, ou amalgames.

2425. Les amalgames sont peu employés industriellement; on citera cependant celui qui sert pour l'étamage des miroirs courbes. Il est composé de quatre parties d'étain pour une partie de mercure.

XIV. — Alliages de nickel.

2426. A propos du cuivre (voir § 2415), on a déjà cité la composition du maillechort de diverses provenances. Nous reproduirons ici le tableau, dû à M. KNAB, relatif à divers alliages de nickel.

DÉSIGNATION	Cu.	Zn.	Ni.	Ag.	Sb.
Electrum	8p.	4p.	3,5 p.	»	»
Alliage de MM. Christophe et Bouilhet	50	»	50	»	»
Tiers argent	62,5	»	10	27,5	»
Cuivre blanc de Suhl	88	»	8,75	»	1,75
Monnaies de Suisse (1830)	50	25	10	15	»
— de Belgique (nouvelle)	75	15	20	»	»
Allemagne (1874)	75	»	25	»	»
Honduras (1870)	50	30	20	»	»
Etats-Unis	88	»	12	»	1
Chili	70	10	20	»	»

XV. — Alliages d'or.

2427. Les alliages les plus importants sont ceux que forme l'or avec le cuivre et l'argent ; les premiers sont employés comme monnaie et comme bijoux, les seconds sont utilisés exclusivement par l'orfèvrerie.

2428. — A. *Alliages or-cuivre.*

Monnaies françaises :

Or	900
Cuivre	100
	1 000

Bijoux (titres légaux, en France).

	1 ^{er} titre.	2 ^e titre.	3 ^e titre.
Au.	920	840	750
Cu.	80	160	250
	1 000	1 000	1 000

2429. *Nota.* — En 1884, on a créé un quatrième titre à 583 millièmes d'or pour les boîtes de montres d'or destinées à l'exportation.

2430. B. *Alliages or-argent et or-argent-cuivre.*

DÉSIGNATION	OR	ARGENT	CUIVRE	
Or vert	750	250	»	
Or feuille morte	700	300	»	
Or vert d'eau	600	400	»	
Or rose	750	200	50	
Or anglais. {	jaune.	750	125	125
	blanc.	750	150	100
	plus blanc.	750	170	80
	très blanc.	750	190	60

XVI. — Alliages de platine.

2431. En raison de sa cherté, le platine est rarement allié à d'autres métaux.

Il rentre cependant pour 95 p. 100 dans un alliage pour dentistes ; le complément est fourni par 5 p. 100 de cuivre. En alliant 50 p. 100 d'or et 50 p. 100 de platine, on obtient un métal qui présente la couleur et la densité de l'or.

XVII. — Alliages de plomb.

2432. Le plomb participe à la fabrication d'un très grand nombre d'alliages, qui ont presque tous été signalés à propos des autres métaux déjà examinés. Nous indiquerons seulement les suivants :

	Pb	Sn	Sb
Alliage pour tuyaux d'orgue. . .	96	4	»
Calain pour boîte à thé.	87	13	»
Plomb dur.	34,86	»	65,14
Alliage pour clous de navire. . .	33	47,50	16,50

XVIII. — Alliages de zinc.

2433. Le zinc rentre dans la composition d'un grand nombre d'alliages dont les plus importants sont les *laitons* et les *mailechorts*, qui ont déjà été signalés.

A la surface du fer et de l'acier, le zinc fondu adhère en produisant un alliage, peu altérable à l'air, qui préserve le fer de toute oxydation ultérieure.

ANNEXES

2434. *Alliages fusibles pour machines à vapeur.*

COMPOSITION			PROPRIÉTÉS	
Bi.	Pb.	Sn.	Point de fusion.	Pression correspondante (en atmosphères).
8 p.	5 p.	3 p.	100° C.	1
8	8	4	113	1 1/2
8	8	3	123	2
8	10	8	130	2 1/2
8	12	8	132	3
8	16	14	143	3 1/2
8	16	12	146	4
8	22	24	154	5
8	32	36	160	6
8	32	28	166	7
8	30	24	172	8

2435. *Alliages pour coussinets.* — Analyses faites par le Laboratoire du Chemin de fer de Pensylvanie sur les principaux alliages employés aux États-Unis.

(Tableau publié par le *Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale*, novembre 1893.)

DESIGNATION DES ALLIAGES	Cu.	Sn.	Ph.	Zn.	Fe.	Sb.	Ph.	As.
Métal camélia	70,20	4,25	14,75	10,20	0,55	»	»	»
— anti-friction	1,60	98,13	»	»	Trace.	»	»	»
— blanc	»	»	87,92	»	»	42,08	»	»
— pour coussinets	»	Trace.	84,87	»	»	15,10	»	»
— anti-friction de Salgee	4,04	9,91	1,15	83,57	»	»	»	»
— graphique pour coussinets	»	44,38	67,73	»	?	16,73	»	»
Plomb antimonié	»	»	80,69	»	»	18,83	»	»
Carbone-bronze	75,47	9,72	14,57	»	»	»	»	»
Bronze de Cornouailles	71,83	9,60	12,40	Trace.	Trace.	»	Trace.	»
Métal Delta	92,39	2,37	5,10	»	0,07	»	»	»
— Magrofia	Trace.	»	83,55	Trace.	Trace.	16,45	»	»
— anti-friction américain	»	»	78,44	0,98	0,65	19,60	»	»
Bronze Tobin	59,00	2,16	0,31	38,40	0,11	»	»	»
— Graney	75,80	9,20	15,06	»	»	»	»	»
— Damar	76,41	40,60	12,52	»	»	»	»	»
— manganèse	90,52	9,58	»	»	»	»	»	»
Métal Ajax	81,24	40,98	7,27	»	»	»	0,37	»
— Harrington	55,73	0,97	»	42,67	0,68	11,93	»	»
— pour boîtes d'essieu de wagons	»	»	84,33	Trace.	0,61	»	»	»
Plomb dur	»	»	94,40	»	»	4,38	»	»
Phosphore bronze	79,17	10,22	9,61	»	»	6,03	0,64	»
Ex-B métal	76,80	8,00	15,00	»	»	»	0,20	»
Arsenic-bronze A	89,20	40,00	»	»	»	»	»	0,80
— B	79,20	40,00	10,00	»	»	»	»	0,80

2436. *Soudures diverses.*

DÉSIGNATION	Cu.	Zn.	Sn.	Pb.	DIVERS
Soudure forte, jaune peu fusible . . .	53,3	43,1	1,3	0,3	»
— demi-blanché fusible.	44,0	49,9	3,3	1,2	»
— blanche très fusible	57,4	28,0	14,6	»	»
— blanche très forte.	53,3	46,7	»	»	»
Métal des cloches, pour souder	10	»	15	»	Laiton 20
— pour souder le laiton.	1,5	6	»	»	— 10
Argent de soudure pour alliage 0,950.	23,33	10	»	»	Ag. 66,66
Soudure pour or rouge	1	»	»	»	Au. 5
— pour or à 0,750.	1	»	»	»	Ag. 1 Au. 4

2437. *Alliages divers.* — Compositions imposées par les cahiers des charges de la Compagnie P.-L.-M.

DÉSIGNATION	P. 100 DE L'ALLIAGE					
	Cu.	Sn.	Zn.	Si.	Pb.	Sb.
Bronzes	Titre 1 — 2 — 3	82	16	2	»	»
		84	14	2	»	»
		90	8	2	»	»
Laitons	Titre 1 — 2 — 3 — 4	70	»	30	»	»
		67	»	33	»	»
		65	»	35	»	»
		63	»	37	»	»
Maillechort.	Titre 1 — 2 — 3	60	»	20	20	»
		58	»	24	18	»
		54	»	30	16	»
Soudure à l'étain.	Titre 1 — 2	»	45	»	»	55
		»	40	»	»	60
Anti-friction	Titre 1 — 2	5	71	»	»	24,0
		5,35	83,33	»	»	11,11
Métal Duterne		»	14	»	»	76

2438. *Tolérances.* — 1 p. 100 sur les chiffres du tableau, en plus ou

804 GUIDE PRATIQUE DU CHIMISTE MÉTALLURGISTE

en moins, 0,5 p. 100 de métal étranger. Jamais plus de 2,5 p. 100 dans les bronzes.

Pour les laitons, 3^e et 4^e titres, 2 p. 100 de plomb peuvent remplacer 2 p. 100 de zinc.



TROISIÈME PARTIE

DONNÉES NUMÉRIQUES

TABLEAU A

2439. *Densité et volume de l'eau à diverses températures (d'après Rossetti).*

En vue de la vérification des appareils jaugés ou gradués.

TEMPÉRA- TURE	DENSITÉ	VOLUME	TEMPÉRA- TURE	DENSITÉ	VOLUME	TEMPÉRA- TURE	DENSITÉ	VOLUME
Degrés.			Degrés.			Degrés.		
- 10	0,998145	1,001858	14	0,999299	1,000701	38	0,99310	1,00694
9	0,998427	1,001575	15	0,999160	1,000841	39	0,99273	1,00732
8	0,998685	1,001317	16	0,999002	1,000999	40	0,99235	1,00770
7	0,998941	1,001089	17	0,998841	1,001160	41	0,99197	1,00809
6	0,999118	1,000883	18	0,998654	1,001348	42	0,99158	1,00849
5	0,999298	1,000705	19	0,998460	1,001542	43	0,99118	1,00889
4	0,999455	1,000545	20	0,998259	1,001744	44	0,99078	1,00929
3	0,999590	1,000410	21	0,998047	1,001957	45	0,99037	1,00971
2	0,999703	1,000297	22	0,997826	1,002177	46	0,98996	1,01014
- 1	0,999797	1,000203	23	0,997601	1,002405	47	0,98954	1,01057
0	0,999871	1,000129	24	0,997367	1,002641	48	0,98910	0,01101
+ 1	0,999928	1,000072	25	0,997120	1,002888	49	0,98865	1,01148
2	0,999969	1,000031	26	0,996866	1,003144	50	0,98820	1,01195
3	0,999994	1,000009	27	0,996603	1,003408	55	0,98582	1,01439
4	1,000000	1,000000	28	0,996331	1,003682	60	0,98338	1,01691
5	0,999990	1,000010	29	0,996051	1,003965	65	0,98074	1,01964
6	0,999970	1,000030	30	0,995765	1,004253	70	0,97794	1,02256
7	0,999933	1,000067	31	0,99547	1,00455	75	0,97498	1,02566
8	0,999886	1,000114	32	0,99517	1,00486	80	0,97194	1,02887
9	0,999824	1,000176	33	0,99485	1,00518	85	0,96879	1,03221
10	0,999747	1,000253	34	0,99452	1,00551	90	0,96556	1,03567
11	0,999655	1,000345	35	0,99418	1,00586	95	0,96219	1,03931
12	0,999549	1,000451	36	0,99383	1,00621	100	0,95865	1,04312
13	0,999430	1,000570	37	0,99347	1,00657	»	»	»

TABLEAU

2440.

Permettant de ramener à 0° et à 760 mm.

	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°
mm.	Valeur de 1 cc.																
745	0,970	0,966	0,962	0,958	0,954	0,950	0,946	0,942	0,939	0,935	0,930	0,926	0,922	0,918	0,913	0,908	0,904
746	0,971	0,967	0,963	0,959	0,955	0,951	0,947	0,943	0,940	0,936	0,934	0,927	0,923	0,919	0,914	0,909	0,905
747	0,973	0,968	0,964	0,960	0,956	0,952	0,948	0,944	0,941	0,937	0,932	0,928	0,924	0,920	0,915	0,910	0,906
748	0,974	0,969	0,965	0,961	0,957	0,953	0,949	0,945	0,942	0,938	0,933	0,929	0,925	0,921	0,916	0,911	0,907
749	0,976	0,971	0,966	0,962	0,958	0,954	0,950	0,946	0,943	0,939	0,934	0,930	0,926	0,922	0,917	0,912	0,908
750	0,977	0,972	0,967	0,963	0,959	0,955	0,951	0,947	0,944	0,940	0,935	0,931	0,927	0,923	0,918	0,913	0,909
751	0,978	0,973	0,968	0,964	0,960	0,956	0,952	0,948	0,945	0,941	0,936	0,932	0,929	0,924	0,919	0,914	0,910
752	0,979	0,974	0,969	0,965	0,961	0,957	0,953	0,949	0,946	0,942	0,937	0,933	0,930	0,925	0,920	0,915	0,911
753	0,980	0,975	0,971	0,967	0,962	0,958	0,954	0,950	0,947	0,943	0,938	0,934	0,931	0,926	0,921	0,917	0,913
754	0,981	0,977	0,972	0,968	0,963	0,959	0,955	0,952	0,949	0,944	0,940	0,935	0,932	0,927	0,923	0,918	0,915
755	0,982	0,978	0,973	0,969	0,964	0,960	0,957	0,953	0,950	0,945	0,941	0,936	0,933	0,928	0,925	0,920	0,916
756	0,983	0,979	0,975	0,970	0,965	0,962	0,958	0,954	0,951	0,946	0,943	0,937	0,934	0,929	0,926	0,922	0,917
757	0,984	0,980	0,976	0,971	0,966	0,963	0,959	0,955	0,953	0,947	0,944	0,938	0,935	0,930	0,927	0,923	0,919
758	0,986	0,982	0,977	0,972	0,967	0,964	0,960	0,956	0,954	0,949	0,945	0,940	0,936	0,932	0,928	0,924	0,920
759	0,987	0,983	0,978	0,973	0,968	0,965	0,961	0,957	0,955	0,951	0,946	0,942	0,938	0,934	0,930	0,926	0,922
760	0,988	0,984	0,979	0,974	0,969	0,966	0,962	0,959	0,956	0,952	0,948	0,944	0,940	0,936	0,932	0,928	0,924
761	0,990	0,985	0,980	0,976	0,970	0,967	0,963	0,964	0,957	0,953	0,950	0,945	0,941	0,937	0,934	0,929	0,925
762	0,991	0,986	0,982	0,977	0,972	0,968	0,965	0,963	0,958	0,955	0,951	0,946	0,942	0,938	0,935	0,930	0,926
763	0,992	0,988	0,984	0,978	0,974	0,970	0,966	0,965	0,960	0,957	0,952	0,948	0,943	0,939	0,936	0,931	0,927
764	0,993	0,989	0,985	0,980	0,976	0,972	0,968	0,966	0,962	0,958	0,953	0,949	0,944	0,940	0,937	0,932	0,928
765	0,995	0,990	0,986	0,982	0,978	0,974	0,970	0,968	0,964	0,959	0,954	0,950	0,945	0,941	0,938	0,933	0,929
766	0,996	0,992	0,988	0,984	0,980	0,976	0,972	0,970	0,966	0,960	0,955	0,951	0,946	0,942	0,939	0,934	0,930
767	0,997	0,994	0,990	0,986	0,981	0,978	0,973	0,971	0,967	0,961	0,956	0,952	0,947	0,943	0,940	0,935	0,931
768	0,999	0,996	0,992	0,988	0,983	0,980	0,975	0,972	0,968	0,962	0,957	0,953	0,948	0,944	0,941	0,936	0,932
769	1,001	0,998	0,993	0,990	0,984	0,981	0,977	0,973	0,969	0,963	0,958	0,954	0,950	0,946	0,942	0,938	0,934
770	1,003	0,999	0,995	0,991	0,985	0,983	0,979	0,975	0,970	0,963	0,960	0,956	0,952	0,948	0,944	0,939	0,935
771	1,004	1,000	0,996	0,992	0,987	0,984	0,980	0,976	0,971	0,966	0,962	0,958	0,954	0,950	0,945	0,941	0,936
772	1,005	1,001	0,997	0,993	0,988	0,985	0,981	0,977	0,972	0,967	0,963	0,960	0,955	0,951	0,946	0,942	0,936
773	1,006	1,002	0,998	0,994	0,989	0,986	0,982	0,978	0,973	0,968	0,964	0,961	0,956	0,952	0,947	0,943	0,938
774	1,008	1,003	0,999	0,995	0,990	0,987	0,983	0,979	0,974	0,970	0,966	0,962	0,958	0,953	0,948	0,944	0,940
775	1,009	1,005	1,000	0,996	0,992	0,988	0,984	0,980	0,976	0,972	0,968	0,963	0,959	0,954	0,950	0,945	0,941

Exemples : Volume occupé à 0° et 760 mm. par 15 cc. de gaz mesuré à 18° et 765 mm. = $0,925 \times 15 = 13^{\text{cc}},875$
 Id. 15 cc. Id. 12° et 745 mm. = $0,931 \times 15 = 13^{\text{cc}},675$

DONNÉES NUMÉRIQUES

807

B

un volume de gaz mesuré sur l'eau.

18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°	31°	32°	33°	34°
0,900	0,895	0,891	0,886	0,882	0,877	0,873	0,869	0,864	0,860	0,855	0,850	0,845	0,840	0,836	0,832	0,828
0,901	0,896	0,892	0,887	0,883	0,878	0,874	0,870	0,865	0,861	0,856	0,851	0,846	0,841	0,837	0,833	0,829
0,902	0,897	0,893	0,888	0,884	0,879	0,875	0,871	0,866	0,862	0,857	0,852	0,847	0,842	0,838	0,834	0,830
0,903	0,898	0,894	0,889	0,885	0,880	0,876	0,872	0,867	0,863	0,858	0,853	0,848	0,843	0,839	0,835	0,831
0,904	0,899	0,895	0,890	0,886	0,881	0,877	0,873	0,868	0,864	0,859	0,854	0,849	0,844	0,840	0,836	0,832
0,905	0,900	0,896	0,892	0,887	0,882	0,878	0,874	0,869	0,865	0,860	0,855	0,851	0,845	0,841	0,837	0,833
0,906	0,901	0,897	0,893	0,888	0,883	0,879	0,875	0,870	0,866	0,861	0,856	0,852	0,846	0,843	0,838	0,834
0,907	0,902	0,898	0,894	0,889	0,885	0,880	0,877	0,872	0,868	0,863	0,858	0,853	0,848	0,844	0,840	0,836
0,909	0,903	0,899	0,895	0,890	0,886	0,881	0,879	0,874	0,870	0,865	0,859	0,854	0,850	0,845	0,841	0,837
0,910	0,904	0,900	0,896	0,891	0,887	0,882	0,880	0,875	0,871	0,866	0,860	0,856	0,851	0,846	0,842	0,838
0,911	0,905	0,901	0,897	0,892	0,888	0,883	0,881	0,877	0,873	0,867	0,862	0,858	0,853	0,848	0,843	0,839
0,913	0,907	0,902	0,898	0,893	0,889	0,885	0,883	0,878	0,874	0,868	0,863	0,859	0,854	0,850	0,845	0,840
0,915	0,908	0,903	0,899	0,895	0,890	0,886	0,884	0,879	0,875	0,870	0,864	0,860	0,855	0,851	0,846	0,842
0,916	0,910	0,904	0,900	0,896	0,892	0,888	0,885	0,881	0,876	0,871	0,865	0,861	0,856	0,852	0,847	0,843
0,918	0,912	0,906	0,901	0,897	0,893	0,890	0,886	0,883	0,877	0,872	0,866	0,862	0,857	0,853	0,848	0,844
0,920	0,914	0,908	0,902	0,899	0,895	0,892	0,888	0,884	0,878	0,873	0,868	0,863	0,859	0,854	0,850	0,845
0,921	0,915	0,910	0,904	0,900	0,896	0,893	0,889	0,886	0,879	0,874	0,870	0,864	0,860	0,856	0,852	0,846
0,922	0,917	0,912	0,905	0,901	0,897	0,894	0,890	0,887	0,880	0,875	0,871	0,865	0,861	0,857	0,853	0,847
0,923	0,919	0,914	0,908	0,902	0,898	0,895	0,892	0,888	0,881	0,877	0,872	0,866	0,862	0,858	0,854	0,848
0,924	0,920	0,915	0,910	0,903	0,899	0,896	0,893	0,889	0,883	0,878	0,873	0,868	0,863	0,859	0,855	0,849
0,925	0,921	0,916	0,912	0,905	0,900	0,897	0,894	0,890	0,884	0,879	0,875	0,870	0,865	0,861	0,856	0,850
0,926	0,922	0,917	0,913	0,907	0,901	0,898	0,895	0,891	0,885	0,880	0,876	0,871	0,866	0,862	0,858	0,851
0,927	0,923	0,918	0,914	0,908	0,902	0,899	0,896	0,892	0,886	0,881	0,878	0,872	0,867	0,863	0,859	0,853
0,928	0,924	0,919	0,915	0,909	0,903	0,901	0,897	0,893	0,887	0,882	0,879	0,873	0,868	0,864	0,860	0,855
0,929	0,925	0,920	0,916	0,910	0,904	0,902	0,898	0,895	0,888	0,884	0,880	0,874	0,869	0,865	0,861	0,857
0,930	0,926	0,921	0,917	0,912	0,906	0,904	0,900	0,896	0,890	0,886	0,881	0,875	0,871	0,867	0,862	0,858
0,931	0,927	0,922	0,918	0,914	0,908	0,905	0,901	0,897	0,891	0,887	0,882	0,876	0,872	0,868	0,863	0,859
0,932	0,928	0,923	0,919	0,915	0,910	0,906	0,902	0,898	0,892	0,888	0,883	0,877	0,873	0,869	0,864	0,860
0,933	0,929	0,924	0,920	0,916	0,912	0,907	0,903	0,899	0,893	0,889	0,884	0,878	0,874	0,870	0,865	0,861
0,934	0,930	0,925	0,921	0,917	0,913	0,908	0,904	0,900	0,894	0,890	0,885	0,879	0,875	0,871	0,866	0,862
0,935	0,931	0,926	0,922	0,918	0,914	0,910	0,905	0,901	0,895	0,891	0,886	0,881	0,876	0,872	0,867	0,863

TABLEAU C

2441. *Solubilité des gaz dans l'eau à 15° C.*

NOMS DES GAZ	FORMULES	UN VOLUME D'EAU DISSOUT
		Volumes.
Azote	Az	0,01478
Hydrogène.	H	0,01930
Oxygène.	O	0,02989
Acide carbonique.	CO ²	1,00020
Oxyde de carbone	CO	0,02432
Méthane.	CH ⁴	0,03909
Éthylène	C ² H ⁴	0,16150
Acide sulfhydrique.	H ² S	3,23260
Acide sulfureux	SO ²	47,276
Air atmosphérique.	»	0,01795

TABLEAU C'

2442. *Poids de 1 litre des principaux gaz.*

NOMS DES GAZ	FORMULES	POIDS DE 1 LITRE
		Grammes.
Azote	Az	1,2562
Hydrogène.	H	0,0896
Oxygène.	O	1,4300
Acide carbonique.	CO ²	1,9663
Oxyde de carbone	CO	1,2512
Méthane.	CH ⁴	0,7154
Éthylène	C ² H ⁴	1,2517
Acide sulfhydrique	H ² S	1,5223
Acide sulfureux	SO ²	2,8627
Air atmosphérique.	»	1,2922

TABLEAU D

2443. Transformation de l'intensité des courants, exprimée en ampères, en intensité exprimée en gaz tonnant dégagé par minute et vice versa.

INTENSITÉ du courant en ampères.	INTENSITÉ du courant en c. c. de gaz tonnant par minute.	INTENSITÉ du courant en ampères.	INTENSITÉ du courant en c. c. de gaz tonnant par minute.	INTENSITÉ du courant en c.c. de gaz tonnant par minute.	INTENSITÉ du courant en ampères.	INTENSITÉ du courant en c. c. de gaz tonnant par minute.	INTENSITÉ du courant en ampères.
0,1	1,04	1,5	15,65	1	0,096	15	1,437
0,2	2,09	1,6	16,70	2	0,192	16	1,533
0,3	3,13	1,7	17,74	3	0,287	17	1,629
0,4	4,18	1,8	18,78	4	0,383	18	1,724
0,5	5,22	1,9	19,83	5	0,479	19	1,820
0,6	6,26	2	20,87	6	0,575	20	1,916
0,7	7,31	3	31,31	7	0,671	30	2,874
0,8	8,35	4	41,75	8	0,766	40	3,832
0,9	9,39	5	52,18	9	0,862	50	4,790
1,0	10,44	6	62,62	10	0,958	60	5,748
1,1	11,48	7	73,05	11	1,054	70	6,706
1,2	12,52	8	83,51	12	1,150	80	7,664
1,3	13,57	9	93,92	13	1,245	90	8,622
1,4	14,61	10	104,36	14	1,341	100	9,580

TABLEAU E

2444. Corrélation entre les degrés Baumé et la densité des liquides plus lourds que l'eau.

DEGRÉ BAUMÉ	DENSITÉ correspondante.	DEGRÉ BAUMÉ	DENSITÉ correspondante.	DEGRÉ BAUMÉ	DENSITÉ correspondante.
0	1,0000	15	1,1160	30	1,2624
1	1,0069	16	1,1247	31	1,2736
2	1,0140	17	1,1335	32	1,2849
3	1,0212	18	1,1425	33	1,2965
4	1,0285	19	1,1516	34	1,3082
5	1,0358	20	1,1608	35	1,3202
6	1,0434	21	1,1706	36	1,3324
7	1,0509	22	1,1798	37	1,3447
8	1,0587	23	1,1895	38	1,3574
9	1,0665	24	1,1994	39	1,3703
10	1,0744	25	1,2095	40	1,3834
11	1,0825	26	1,2198	41	1,3968
12	1,0907	27	1,2304	42	1,4105
13	1,0990	28	1,2407	43	1,4244
14	1,1074	29	1,2515	44	1,4386

DEGRÉ BAUMÉ	DENSITÉ correspondante.	DEGRÉ BAUMÉ	DENSITÉ correspondante.	DEGRÉ BAUMÉ	DENSITÉ correspondante.
45	1,4531	55	1,6158	61	1,7969
46	1,4678	56	1,6342	65	1,8195
47	1,4828	57	1,6529	66	1,8428
48	1,4984	58	1,6720	67	1,8667
49	1,5181	59	1,6916	68	1,8912
50	1,5301	60	1,7116	69	1,9163
51	1,5466	61	1,7322	70	1,9421
52	1,5633	62	1,7532	71	1,9686
53	1,5804	63	1,7748	72	1,9959
54	1,5978				

TABLEAU F

2445. Acide sulfurique.

*Relation entre le poids spécifique, le degré Baumé et la richesse
p. 100 en acide sulfurique anhydre et hydraté, d'après Lunge et Isler.*

POIDS SPÉCIFIQUE $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (vide).	DEGRÉ BAUMÉ	SO ³ 0/0	SO ⁴ H ² 0,0	POIDS SPÉCIFIQUE $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (vide).	DEGRÉ BAUMÉ	SO ³ 0/0	SO ⁴ H ² 0/0
1,000	0,0	0,07	0,09	1,475	46,4	46,83	57,37
1,025	3,4	3,07	3,76	1,500	48,1	48,73	59,70
1,050	6,7	6,02	7,37	1,525	49,7	50,66	62,06
1,075	10,0	8,90	10,90	1,550	50,2	52,46	64,26
1,100	13,0	11,71	14,35	1,575	52,7	54,13	66,30
1,125	16,0	14,42	17,66	1,600	54,1	55,93	68,51
1,150	18,8	17,07	20,91	1,625	55,5	57,75	70,74
1,175	21,4	19,69	24,12	1,650	56,9	59,45	72,82
1,200	24,0	22,30	27,32	1,675	58,2	61,20	74,97
1,225	26,4	24,88	30,48	1,700	59,5	63,00	77,17
1,250	28,8	27,29	33,43	1,725	60,6	64,78	79,36
1,275	31,1	29,62	36,29	1,750	61,8	66,58	81,56
1,300	33,3	31,99	39,19	1,775	63,0	68,49	83,90
1,325	35,4	34,35	42,08	1,800	64,2	70,04	86,90
1,350	37,4	36,68	44,82	1,825	65,2	74,29	91,00
1,375	39,4	38,75	47,47	1,830	65,4	75,19	92,10
1,400	41,2	40,91	50,11	1,835	65,7	76,27	93,43
1,425	43,1	42,96	52,68	1,840	65,9	78,04	95,60
1,450	44,8	44,92	54,03	»	»	»	»

TABLEAU G

2446. Acide azotique.

Relation entre le poids spécifique, le degré Baumé et la richesse
p. 100 en acide azotique, anhydre et hydraté, d'après Lunge et Rey.

POIDS SPÉCIFIQUE 15° 4°	DEGRÉ BAUMÉ	Az ² O ⁵ 0 0	AzO ³ H 0 0	POIDS SPÉCIFIQUE 15° 4°	DEGRÉ BAUMÉ	Az ² O ⁵ 0/0	AzO ³ H 0/0
1,015	2,1	2,39	2,80	1,310	34,2	42,06	49,07
1,030	4,1	4,71	5,50	1,320	35,0	43,47	50,71
1,045	6,0	6,97	8,13	1,330	35,8	44,89	52,37
1,060	8,0	9,15	10,68	1,3325	36,0	45,26	52,80
1,070	9,4	10,57	12,33	1,340	36,6	46,35	54,07
1,080	10,6	11,96	13,95	1,350	37,4	47,82	55,79
1,090	11,9	13,31	15,53	1,360	38,2	49,35	57,57
1,100	13,0	14,67	17,11	1,370	39,0	50,91	59,39
1,110	14,2	16,00	18,67	1,380	39,8	52,52	61,27
1,120	15,4	17,34	20,23	1,3833	40,0	53,08	61,92
1,130	16,5	18,66	21,77	1,390	40,5	54,20	63,23
1,140	17,7	19,98	23,31	1,400	41,2	55,97	65,30
1,150	18,8	21,29	24,84	1,410	42,0	57,86	67,50
1,160	19,8	22,60	26,36	1,420	42,7	59,83	69,80
1,170	20,9	23,90	27,88	1,430	43,4	61,86	72,17
1,180	22,0	25,18	29,38	1,440	44,1	64,01	74,68
1,190	23,0	26,47	30,88	1,450	44,8	66,24	77,28
1,200	24,0	27,74	32,36	1,460	45,4	68,56	79,98
1,210	25,0	28,99	33,82	1,470	46,1	71,06	82,90
1,220	26,0	30,24	35,28	1,480	46,8	73,76	86,05
1,230	26,9	31,53	36,78	1,490	47,4	76,80	89,60
1,240	27,9	32,82	38,29	1,500	48,1	80,65	94,09
1,250	28,8	34,13	39,82	1,505	48,4	82,63	96,39
1,260	29,7	35,44	41,34	1,508	48,5	83,58	97,50
1,270	30,6	36,75	42,87	1,510	48,7	84,09	98,10
1,280	31,5	38,07	44,41	1,515	49,0	84,92	99,07
1,290	32,4	39,39	45,95	1,520	49,4	85,44	99,67
1,300	33,3	40,71	47,49	»	»	»	»

TABLEAU H

2447. Acide chlorhydrique.

Relation entre le poids spécifique, le degré Baumé et la teneur de HCl p. 100, d'après Lunge et Marchlewski.

DENSITÉ A			DENSITÉ A		
$\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$	DEGRÉ BAUMÉ	HCl 0/0	$\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$	DEGRÉ BAUMÉ	HCl 0/0
1,035	0,7	1,15	1,115	14,9	22,86
1,010	1,4	2,14	1,120	15,4	23,82
1,015	2,1	3,12	1,125	16,0	24,78
1,020	2,7	4,13	1,130	16,5	25,75
1,025	3,4	5,15	1,135	17,1	26,70
1,030	4,1	6,15	1,140	17,7	27,66
1,035	4,7	7,15	1,1425	18,0	28,14
1,040	5,4	8,16	1,145	18,3	28,61
1,045	6,0	9,16	1,150	18,8	29,57
1,050	6,7	10,17	1,152	19,0	29,95
1,055	7,4	11,18	1,155	19,3	30,55
1,060	8,0	12,19	1,160	19,8	31,52
1,065	8,7	13,19	1,163	20,0	32,10
1,070	9,4	14,17	1,165	20,3	32,49
1,075	10,0	15,16	1,170	20,9	33,46
1,080	10,6	16,15	1,171	21,0	33,65
1,085	11,2	17,13	1,175	21,4	34,42
1,090	11,9	18,11	1,180	22,0	35,39
1,095	12,4	19,06	1,185	22,5	36,31
1,100	13,0	20,01	1,190	23,0	37,23
1,105	13,6	20,97	1,195	23,5	37,16
1,110	14,2	21,92	1,200	24,0	39,11

TABLEAU I

2448. Densité des solutions alcalines à 15° C. par rapport à l'eau à 15° C.

ALCALIS	AzH ³	KHO	NaHO	ALCALIS	KHO	NaHO
0 0	DENSITÉ	DENSITÉ	DENSITÉ	0/0	DENSITÉ	DENSITÉ
1	0,9959	1,009	1,012	36	1,361	1,395
2	0,9915	1,017	1,023	37	1,374	1,405
3	0,9873	1,025	1,035	38	1,387	1,415
4	0,9831	1,033	1,046	39	1,400	1,426
5	0,9790	1,041	1,058	40	1,412	1,437
6	0,9740	1,049	1,070	41	1,425	1,447
7	0,9709	1,058	1,081	42	1,438	1,457
8	0,9670	1,065	1,092	43	1,450	1,468
9	0,9631	1,074	1,103	44	1,462	1,478
10	0,9593	1,083	1,115	45	1,475	1,488
11	0,9556	1,092	1,126	46	1,488	1,499
12	0,9520	1,101	1,137	47	1,499	1,509
13	0,9484	1,110	1,148	48	1,511	1,519
14	0,9449	1,119	1,159	49	1,525	1,529
15	0,9414	1,128	1,170	50	1,539	1,540
16	0,9380	1,137	1,181	51	1,552	1,550
17	0,9347	1,146	1,192	52	1,565	1,560
18	0,9314	1,155	1,202	53	1,578	1,570
19	0,9283	1,166	1,213	54	1,590	1,580
20	0,9251	1,177	1,225	55	1,604	1,591
21	0,9221	1,188	1,236	56	1,618	1,601
22	0,9191	1,190	1,247	57	1,630	1,611
23	0,9162	1,209	1,258	58	1,642	1,622
24	0,9133	1,220	1,269	59	1,655	1,633
25	0,9106	1,230	1,279	60	1,667	1,643
26	0,9078	1,241	1,290	61	1,681	1,654
27	0,9052	1,252	1,300	62	1,695	1,664
28	0,9026	1,264	1,310	63	1,705	1,674
29	0,9001	1,276	1,321	64	1,718	1,684
30	0,8976	1,288	1,332	65	1,729	1,695
31	0,8953	1,300	1,343	66	1,740	1,705
32	0,8929	1,311	1,353	67	1,754	1,715
33	0,8907	1,324	1,363	68	1,768	1,726
34	0,8885	1,336	1,374	69	1,780	1,737
35	0,8864	1,349	1,384	70	1,790	1,748

Nota. -- Pour avoir les oxydes anhydres, multiplier le poids de KHO par 0,8393 et celui de NaHO par 0,775.

TABLEAU J

2449. Corps simples : Équivalents, poids atomiques et poids spécifiques, d'après le DICTIONNAIRE DE WURTZ. (Appendice du 1^{er} supplément.)

CORPS SIMPLES	SYMBOLES	ÉQUIVALENTS	POIDS	
			ATOMIQUES	SPÉCIFIQUES
Aluminium	Al	13,5	27,0	2,56
Antimoine	Sb	60,5	121,0	6,70
Argent	Ag	108,0	108,0	10,53
Arsenic	As	75,0	75,0	5,63 à 5,96
Azote	Az	14,0	14,0	»
Baryum	Ba	68,5	137,0	4,00
Bismuth	Bi	208,0	208,0	7,67 à 9,93
Bore	Bo	11,0	11,0	2,68
Brome	Br	80,0	80,0	2,96
Cadmium	Cd	56,0	112,0	8,45
Calcium	Ca	20,0	40,0	»
Carbone	C	6,0	12,0	2,33 à 3,52
Chlore	Cl	35,5	35,5	»
Chrome	Cr	26,2	52,4	6,20 à 7,00
Cobalt	Co	29,5	59,0	8,40 à 8,90
Cuivre	Cu	31,75	63,5	- 8,95
Étain	Sn	59,0	118,0	7,29 à 7,37
Fer	Fe	28,0	56,0	7,80
Fluor	Fl	19,0	19,0	»
Hydrogène	H	1,0	1,0	»
Iode	I	127,0	127,0	4,95
Iridium	Ir	96,25	192,5	21,15
Lithium	Li	7,0	7,0	0,594
Magnésium	Mg	12,0	24,0	1,70 à 1,87
Manganèse	Mn	27,5	55,0	8,03
Mercure	Hg	100,0	200,0	13,60
Molybdène	Mo	48,0	96,0	8,56
Nickel	Ni	29,5	59,0	8,40 à 9,50
Or	Au	98,5	197,0	19,26
Osmium	Os	99,3	198,6	21,3 à 21,4
Oxygène	O	8,0	16,0	»
Palladium	Pd	53,25	106,5	12,05
Phosphore	P	31,0	31,0	1,08 à 2,1
Platine	Pt	98,5	197,0	21,15
Plomb	Pb	103,5	207,0	11,33
Potassium	K	39,0	39,0	0,865
Rhodium	Rh	52,0	104,0	12,41
Ruthénium	Ru	52,0	104,0	11,30
Sélénium	Se	39,5	79,0	4,28 à 4,80
Silicium	Si	14,0	28,0	2,49
Sodium	Na	23,0	23,0	0,972
Soufre	S	16,0	32,0	1,97 à 2,07
Strontium	St	43,75	87,5	2,54
Tellure	Te	67,0	128,0	6,18
Titane	Ti	25,0	50,0	5,30
Tungstène	W	92,0	184,0	17,1 à 18,3
Uranium	U	60,0	120,0	18,40
Vanadium	Va	51,3	51,3	5,50
Zinc	Zn	32,5	65,0	7,13 à 7,15

TABLEAU K

2450. Classification des métaux par groupes (d'après Fresenius).

1 ^{er} GROUPE.	<ul style="list-style-type: none"> Potassium. Sodium. Ammonium. 	Les solutions de ces métaux ne sont précipitées ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfure d'ammonium, ni par le carbonate de soude.
2 ^e GROUPE.	<ul style="list-style-type: none"> Baryum. Strontium. Calcium. Magnésium. 	Les solutions de ces métaux ne sont précipitées ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfure d'ammonium, mais elles le sont par le carbonate de soude.
3 ^e GROUPE.	<ul style="list-style-type: none"> Aluminium. Chrome. Titane. 	Les solutions de ces métaux ne sont pas précipitées par l'hydrogène sulfuré, mais elles le sont par le sulfure d'ammonium qui forme un précipité d'oxydes.
4 ^e GROUPE.	<ul style="list-style-type: none"> Zinc. Manganèse. Nickel. Cobalt. Fer. Vanadium. 	Les solutions de ces métaux sont précipitées par le sulfure d'ammonium qui forme un précipité de sulfures.
5 ^e GROUPE.	<ul style="list-style-type: none"> Argent. Mercure. Plomb. Bismuth. Cuivre. Cadmium. Palladium. Rhodium. Osmium. Ruthénium. 	Les solutions de ces métaux sont précipitées par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure formé ne se dissout pas dans les sulfures alcalins.
6 ^e GROUPE.	<ul style="list-style-type: none"> Or. Platine. Étain. Antimoine. Arsenic. Iridium. Molybdène. Tungstène. 	Les solutions de ces métaux sont précipitées par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure formé se dissout dans les sulfures alcalins.

TABLEAU L

24 51.

Facteurs pour le calcul des analyses.

CORPS OBTENU	CORPS cherché.	FACTEUR	CORPS OBTENU	CORPS cherché	FACTEUR
Al Al ² O ³ AlPhO ³ AlPhO ⁴	Al ² O ³ Al Al Al ² O ³	1,8771 0,5327 0,2236 0,4197	Cd Cd CdO CdS Cd CdSO ⁴	CdO CdS Cd Cd Cd	1,1436 1,2859 0,8744 0,7769 0,5384
(AzH ³) ₂ PtCl ⁸ (AzH ³) ₂ PtCl ⁶	AzH ³ AzH ⁴ O	0,0762 0,1167	CaO CaCO ³ CaSO ⁴ CaSO ⁴ CaO CaO	Ca CaO CaO CaCO ³ CaCO ³ CaSO ⁴	0,7142 0,5600 0,4117 0,7351 1,7855 2,4284
Sb ² O ³ Sb ² O ⁵ (Sb ² O ³ Sb ² O ⁵) Sb ² S ³ Sb ² S ³ Sb ² S ⁵ Sb ² S ⁵ Sb	Sb Sb Sb Sb Sb ² O ⁵ Sb Sb ² O ⁵ Sb ² O ⁴	0,8359 0,7535 0,7922 0,7177 0,9525 0,6041 0,8016 1,262	CO ² C	C CO ²	0,2727 3,666
Ag AgCl	AgCl Ag	1,3283 0,7528	Cl AgCl Ag	NaCl Cl Cl	1,648 0,2471 0,3285
As ² O ³ As ² S ³ (2MgAzH ³ AsO ³)H ² O (2MgAzH ³ AsO ⁴)H ² O (2MgAzH ³ AsO ⁵)H ² O Mg ² As ² O ⁷ Mg ² As ² O ⁷ Mg ² As ² O ⁷	As As As As ² O ³ As ² O ⁵ As As ² O ³ As ² O ⁵	0,7568 0,6095 0,3949 0,5211 0,6052 0,4841 0,6389 0,7420	Cr Cr Cr ² O ³ Cr ² O ³ CrO ³ CrO ³ PbCrO ⁴ PbCrO ⁴	Cr ² O ³ CrO ³ Cr CrO ³ Cr Cr ² O ³ Cr CrO ³	1,4566 1,9131 0,6865 1,3134 0,5226 0,7613 0,1624 0,3108
BaSO ⁴ BaSO ³	Ba BaO	0,5885 0,6566	Co CoO	CoO CO	1,2723 0,7859
Bi Bi ² O ³	Bi ² O ³ Bi	1,1127 0,8976	Cu Cu CuO Cu ² S Cu ² S	CuO Cu ² O Cu Cu CuO	1,252 1,1260 0,7986 0,7986 0,9996
B ² O ³	B	0,3148			
LiCl	Li Li ² O	0,1655 0,3538	Sn SnO ²	SnO ² Sn	1,2712 0,7866

CORPS OBTENU	CORPS cherché.	FACTEUR	CORPS OBTENU	CORPS cherché.	FACTEUR
Fe Fe Fe Fe Fe ² O ³	FePO ⁴ FeO Fe ³ O ⁴ Fe ² O ³ Fe	1,887 1,2857 1,3809 1,4285 0,7000	PbMoO ⁴ Pb Pb Pb Pb PbO PbO PbO PbCrO ⁴ PbSO ⁴ PbSO ⁴ PbSO ⁴ PbSO ⁴ PbO ²	Pb PbO PbS PbSO ⁴ -PbCO ³ Pb PbS PbSO ⁴ Pb Pb PbO PbS Pb	0,5640 1,0772 1,1544 1,4634 1,2896 0,9282 1,0720 1,3591 0,6397 0,6831 0,7339 0,7887 0,8660
CaFl ²	Fl	0,4871			
PdI ²	I	0,7043			
Mg ² P ² O ⁷ Mg ² P ² O ⁷ MgO	Mg MgO MgCO ³	0,2161 0,3603 2,40			
Mn Mn Mn Mn Mn ³ O ⁴ MnS MnS	MnO Mn ³ O ⁴ Mn ² O ³ MnO ² Mn Mn MnO	1,2901 1,3868 1,4352 1,5803 0,7203 0,6314 0,8154	K ² PtCl ⁶ K ² PtCl ⁶ K ² PtCl ⁶ KCl KCl Pt (dans K ² PtCl ⁶) Pt (dans K ² PtCl ⁶) Pt (dans K ² PtCl ⁶)	K K ² O KCl K K ² O K K ² O KCl	0,1610 0,1939 0,3077 0,5235 0,6309 0,3960 0,4841 0,7659
Hg HgS	HgS Hg	1,1585 0,8620	SiO ²	Si	0,4702
MoS ² MoS ³ Pb MoO ⁴	Mo Mo Mo	0,600 0,5000 0,2613	NaCl NaCl	Na Na ² O	0,3935 0,5303
Ni NiO	NiO Ni	1,2704 0,7871	S BaSO ⁴ BaSO ⁴	SO ³ S SO ³	2,5000 0,1374 0,3433
P ² O ⁵ P ² O ⁵ Mg ² P ² O ⁷ Mg ² P ² O ⁷ P ² O ⁵ 24MoO ³ (3Az H ¹) ² OH ² O P ² O ⁵ 24MoO ³ (3Az H ⁴) ² OH ² O P	P ² O ³ 3CaO P P P ² O ⁵ P P ² O ⁵ P ² O ⁵ P ² O ⁵	2,48 0,4366 0,2795 0,6397 0,0163 0,0373 2,2903	TiO ² WO ³ Va ² O ⁵ Va	Ti W Va Va ² O ⁵	0,6006 0,7935 0,5620 1,7793
(AzH ¹) ² PtCl ⁶ K ² PtCl ⁶	Pt Pt	0,4392 0,4011	Zn Zn ZnO	ZnO ZnS Zn	1,2460 1,4920 0,8026

TABLEAU M

2452. Dosage du carbone par la pesée de l'acide carbonique.

POIDS de CO ² sur 1 gramme.	C 0/0	POIDS de CO ² sur 1 gramme.	C 0/0	POIDS de CO ² sur 1 gramme.	C 0/0	POIDS de CO ² sur 1 gramme.	C 0/0
0,001	0,027273	0,026	0,7090	0,051	1,390	0,076	2,072
0,002	0,0545	0,027	0,7363	0,052	1,418	0,077	2,100
0,003	0,0818	0,028	0,7636	0,053	1,445	0,078	2,127
0,004	0,1090	0,029	0,7909	0,054	1,472	0,079	2,154
0,005	0,1363	0,030	0,8181	0,055	1,500	0,080	2,181
0,006	0,1636	0,031	0,8454	0,056	1,527	0,081	2,209
0,007	0,1909	0,032	0,8727	0,057	1,554	0,082	2,236
0,008	0,2181	0,033	0,9000	0,058	1,581	0,083	2,263
0,009	0,2454	0,034	0,9272	0,059	1,609	0,084	2,290
0,010	0,2727	0,035	0,9545	0,060	1,636	0,085	2,318
0,011	0,3000	0,036	0,9818	0,061	1,663	0,086	2,345
0,012	0,3272	0,037	1,009	0,062	1,690	0,087	2,372
0,013	0,3545	0,038	1,036	0,063	1,718	0,088	2,400
0,014	0,3818	0,039	1,063	0,064	1,745	0,089	2,427
0,015	0,4090	0,040	1,090	0,065	1,772	0,090	2,454
0,016	0,4363	0,041	1,118	0,066	1,800	0,091	2,481
0,017	0,4636	0,042	1,145	0,067	1,827	0,092	2,509
0,018	0,4909	0,043	1,172	0,068	1,854	0,093	2,536
0,019	0,5181	0,044	1,200	0,069	1,881	0,094	2,563
0,020	0,5454	0,045	1,227	0,070	1,909	0,095	2,590
0,021	0,5727	0,046	1,254	0,071	1,936	0,096	2,618
0,022	0,6000	0,047	1,281	0,072	1,963	0,097	2,645
0,023	0,6272	0,048	1,309	0,073	1,990	0,098	2,672
0,024	0,6545	0,049	1,336	0,074	2,018	0,099	2,700
0,025	0,6818	0,050	1,363	0,075	2,045	0,100	2,727

TABLEAU N

2453.

Dosage gazométrique du carbone.

VOLUME de CO ₂ à 0° et 760 ^{mm}	CARBONE POUR CENT EN OPÉRANT SUR				VOLUME de CO ₂ à 0° et 760 ^{mm}	CARBONE POUR CENT EN OPÉRANT SUR			
	0,500 gr.	1 gr.	2 gr.	5 gr.		0,500 gr.	1 gr.	2 gr.	5 gr.
c.c.					c.c.				
1	0,4078	0,0539127	0,0269	0,0107	41	4,418	2,209	1,104	0,441
2	0,2157	0,1078	0,0539	0,0215	42	4,526	2,263	1,131	0,452
3	0,3234	0,1617	0,0808	0,0323	43	4,634	2,317	1,158	0,463
4	0,4332	0,2166	0,1083	0,0433	44	4,742	2,371	1,186	0,474
5	0,5390	0,2695	0,1345	0,0539	45	4,850	2,425	1,212	0,485
6	0,6468	0,3234	0,1617	0,0646	46	4,958	2,479	1,239	0,495
7	0,7546	0,3773	0,1886	0,0754	47	5,066	2,533	1,266	0,506
8	0,8624	0,4312	0,2156	0,0862	48	5,174	2,587	1,293	0,517
9	0,9702	0,4851	0,2425	0,0970	49	5,282	2,641	1,320	0,528
10	1,078	0,539	0,269	0,107	50	5,390	2,695	1,347	0,539
11	1,184	0,592	0,296	0,118	51	5,496	2,748	1,374	0,549
12	1,292	0,646	0,323	0,129	52	5,604	2,802	1,401	0,560
13	1,400	0,700	0,350	0,140	53	5,712	2,856	1,428	0,571
14	1,508	0,754	0,377	0,150	54	5,820	2,910	1,455	0,582
15	1,616	0,808	0,404	0,161	55	5,928	2,964	1,482	0,592
16	1,724	0,862	0,431	0,172	56	6,036	3,018	1,509	0,603
17	1,832	0,916	0,458	0,183	57	6,144	3,072	1,536	0,614
18	1,940	0,970	0,485	0,194	58	6,252	3,126	1,563	0,625
19	2,048	1,024	0,512	0,204	59	6,360	3,180	1,590	0,636
20	2,156	1,078	0,539	0,215	60	6,468	3,234	1,617	0,646
21	2,262	1,131	0,565	0,226	61	6,574	3,287	1,643	0,657
22	2,370	1,185	0,592	0,237	62	6,683	3,341	1,670	0,668
23	2,476	1,238	0,619	0,247	63	6,790	3,395	1,697	0,679
24	2,586	1,293	0,646	0,258	64	6,898	3,449	1,724	0,689
25	2,694	1,347	0,673	0,269	65	7,006	3,503	1,751	0,700
26	2,802	1,401	0,700	0,280	66	7,114	3,557	1,778	0,711
27	2,910	1,455	0,727	0,291	67	7,222	3,611	1,805	0,722
28	3,018	1,509	0,754	0,301	68	7,330	3,665	1,832	0,733
29	3,126	1,563	0,781	0,312	69	7,438	3,719	1,859	0,743
30	3,234	1,617	0,808	0,323	70	7,546	3,773	1,886	0,754
31	3,340	1,670	0,835	0,334	71	7,652	3,826	1,913	0,765
32	3,448	1,724	0,862	0,344	72	7,760	3,880	1,940	0,776
33	3,556	1,778	0,889	0,355	73	7,868	3,934	1,967	0,786
34	3,654	1,827	0,913	0,365	74	7,976	3,988	1,994	0,797
35	3,772	1,886	0,943	0,377	75	8,084	4,042	2,021	0,808
36	3,880	1,940	0,970	0,388	76	8,192	4,096	2,048	0,819
37	3,988	1,994	0,997	0,398	77	8,300	4,150	2,075	0,830
38	4,096	2,048	1,024	0,409	78	8,408	4,204	2,102	0,840
39	4,204	2,102	1,051	0,420	79	8,516	4,258	2,129	0,851
40	4,312	2,156	1,078	0,431	80	8,624	4,312	2,156	0,862

TABLEAU O

Dosage du soufre, de l'acide sulfurique et de la baryte.

BaSO ⁴ sur 1 gr.	S 0/0	SO ³ 0/0	BaO 0/0	BaSO ⁴ sur 1 gr.	S 0/0	SO ³ 0/0	BaO 0/0	BaSO ⁴ sur 1 gr.	S 0/0	SO ³ 0/0	BaO 0/0	S 0/0	SO ³ 0/0	BaSO ⁴ sur 1 gr.	S 0/0	SO ³ 0/0	BaO 0/0
0,001	0,0138	0,0344	0,0636	0,026	0,3573	0,8931	1,7056	0,051	0,7043	1,7319	3,3456	1,0450	2,6106	0,076	4,0450	2,6106	4,9856
0,002	0,0275	0,0687	0,1312	0,027	0,3743	0,9275	1,7742	0,052	0,7150	1,7862	3,4412	1,0588	2,6450	0,077	4,0588	2,6450	5,0512
0,003	0,0413	0,1034	0,1968	0,028	0,3850	0,9618	1,8368	0,053	0,7288	1,8206	3,4768	1,0725	2,6793	0,078	4,0725	2,6793	5,1168
0,004	0,0550	0,1374	0,2624	0,029	0,3988	0,9962	1,9024	0,054	0,7425	1,8549	3,5424	1,0863	2,7137	0,079	4,0863	2,7137	5,1824
0,005	0,0688	0,1718	0,3280	0,030	0,4125	1,0305	1,9680	0,055	0,7563	1,8893	3,6080	1,1000	2,7480	0,080	4,1000	2,7480	5,2480
0,006	0,0825	0,2064	0,3936	0,031	0,4263	1,0649	2,0336	0,056	0,7700	1,9236	3,6736	1,1138	2,7824	0,081	4,1138	2,7824	5,3136
0,007	0,0963	0,2403	0,4592	0,032	0,4400	1,0992	2,0992	0,057	0,7838	1,9580	3,7392	1,1275	2,8167	0,082	4,1275	2,8167	5,3792
0,008	0,1100	0,2748	0,5248	0,033	0,4538	1,1336	2,1648	0,058	0,7975	1,9923	3,8048	1,1413	2,8511	0,083	4,1413	2,8511	5,4448
0,009	0,1238	0,3092	0,5904	0,034	0,4675	1,1679	2,2304	0,059	0,8113	2,0267	3,8704	1,1550	2,8854	0,084	4,1550	2,8854	5,5104
0,010	0,1375	0,3435	0,6560	0,035	0,4813	1,2023	2,2960	0,060	0,8250	2,0610	3,9360	1,1688	2,9198	0,085	4,1688	2,9198	5,5760
0,011	0,1513	0,3779	0,7216	0,036	0,4950	1,2366	2,3616	0,061	0,8388	2,0954	4,0016	1,1825	2,9544	0,086	4,1825	2,9544	5,6416
0,012	0,1650	0,4122	0,7872	0,037	0,5088	1,2710	2,4272	0,062	0,8525	2,1297	4,0672	1,1963	2,9885	0,087	4,1963	2,9885	5,7072
0,013	0,1788	0,4466	0,8528	0,038	0,5225	1,3053	2,4928	0,063	0,8663	2,1641	4,1328	1,2100	3,0228	0,088	4,2100	3,0228	5,7728
0,014	0,1925	0,4809	0,9184	0,039	0,5363	1,3397	2,5584	0,064	0,8800	2,1984	4,1984	1,2238	3,0572	0,089	4,2238	3,0572	5,8384
0,015	0,2063	0,5153	0,9840	0,040	0,5500	1,3740	2,6240	0,065	0,8938	2,2328	4,2640	1,2375	3,0915	0,090	4,2375	3,0915	5,9040
0,016	0,2200	0,5496	1,0496	0,041	0,5638	1,4084	2,6896	0,066	0,9075	2,2671	4,3296	1,2513	3,1259	0,091	4,2513	3,1259	5,9696
0,017	0,2338	0,5840	1,1152	0,042	0,5773	1,4427	2,7552	0,067	0,9213	2,3015	4,3952	1,2650	3,1602	0,092	4,2650	3,1602	6,0352
0,018	0,2475	0,6183	1,1808	0,043	0,5913	1,4774	2,8208	0,068	0,9350	2,3358	4,4608	1,2788	3,1946	0,093	4,2788	3,1946	6,1008
0,019	0,2613	0,6527	1,2464	0,044	0,6050	1,5116	2,8864	0,069	0,9488	2,3702	4,5264	1,2925	3,2289	0,094	4,2925	3,2289	6,1664
0,020	0,2750	0,6870	1,3120	0,045	0,6188	1,5458	2,9520	0,070	0,9625	2,4045	4,5920	1,3063	3,2633	0,095	4,3063	3,2633	6,2320
0,021	0,2888	0,7214	1,3776	0,046	0,6325	1,5801	3,0176	0,071	0,9763	2,4389	4,6576	1,3200	3,2976	0,096	4,3200	3,2976	6,2976
0,022	0,3025	0,7557	1,4432	0,047	0,6463	1,6143	3,0832	0,072	0,9900	2,4732	4,7232	1,3338	3,3320	0,097	4,3338	3,3320	6,3632
0,023	0,3163	0,7904	1,5088	0,048	0,6600	1,6488	3,1488	0,073	1,0038	2,5076	4,7888	1,3475	3,3663	0,098	4,3475	3,3663	6,4288
0,024	0,3300	0,8244	1,5744	0,049	0,6738	1,6832	3,2144	0,074	1,0175	2,5419	4,8544	1,3613	3,4007	0,099	4,3613	3,4007	6,4944
0,025	0,3438	0,8588	1,6400	0,050	0,6875	1,7175	3,2800	0,075	1,0312	2,5763	4,9200	1,3750	3,4350	0,100	4,3750	3,4350	6,5600

TABEAU P
 Dosage du phosphore et de l'acide phosphorique.

2455.

POIDS de phospho- molybdate d'AzH ³ O sur 1 gramme.	P 0/0	P ² O ⁵ 0/0	POIDS de phospho- molybdate d'AzH ³ O sur 1 gramme.	P 0/0	P ² O ⁵ 0/0	POIDS de phospho- molybdate d'AzH ³ O sur 1 gramme.	P 0/0	P ² O ⁵ 0/0
0,004	0,004	0,002	0,026	0,042	0,096	0,031	0,083	0,190
0,002	0,003	0,007	0,027	0,044	0,101	0,032	0,085	0,195
0,003	0,003	0,012	0,028	0,046	0,105	0,033	0,086	0,197
0,004	0,007	0,016	0,029	0,047	0,108	0,034	0,088	0,202
0,005	0,008	0,018	0,030	0,049	0,112	0,035	0,090	0,206
0,006	0,010	0,023	0,031	0,051	0,117	0,036	0,091	0,209
0,007	0,011	0,025	0,032	0,052	0,119	0,037	0,093	0,213
0,008	0,013	0,030	0,033	0,054	0,124	0,038	0,095	0,218
0,009	0,015	0,034	0,034	0,055	0,126	0,039	0,096	0,220
0,010	0,016	0,037	0,035	0,057	0,131	0,060	0,098	0,225
0,011	0,018	0,041	0,036	0,059	0,135	0,061	0,099	0,227
0,012	0,020	0,046	0,037	0,060	0,138	0,062	0,101	0,232
0,013	0,021	0,048	0,038	0,062	0,142	0,063	0,103	0,236
0,014	0,024	0,053	0,039	0,064	0,147	0,064	0,104	0,238
0,015	0,024	0,055	0,040	0,065	0,149	0,065	0,106	0,243
0,016	0,026	0,060	0,041	0,067	0,154	0,066	0,108	0,248
0,017	0,028	0,064	0,042	0,068	0,156	0,067	0,109	0,250
0,018	0,029	0,066	0,043	0,070	0,161	0,068	0,111	0,255
0,019	0,031	0,071	0,044	0,072	0,165	0,069	0,112	0,257
0,020	0,033	0,076	0,045	0,073	0,167	0,070	0,114	0,261
0,021	0,034	0,078	0,046	0,075	0,172	0,071	0,116	0,266
0,022	0,036	0,083	0,047	0,077	0,177	0,072	0,117	0,268
0,023	0,037	0,085	0,048	0,078	0,179	0,073	0,119	0,273
0,024	0,039	0,089	0,049	0,080	0,183	0,074	0,120	0,275
0,025	0,041	0,094	0,050	0,082	0,188	0,075	0,122	0,280

TABIEAU Q

Dosage du phosphore, de l'acide phosphorique et de la magnésie.

2456.

Mg ² P ² O ⁷ sur 1 gramme matière.	P 0/0	P ² O ⁵ 0/0	MgO 0/0	Mg ² P ² O ⁷ sur 1 gramme matière.	P 0/0	P ² O ⁵ 0/0	MgO 0/0	Mg ² P ² O ⁷ sur 1 gramme matière.	P 0/0	P ² O ⁵ 0/0	MgO 0/0	Mg ² P ² O ⁷ sur 1 gramme matière.	P 0/0	P ² O ⁵ 0/0	MgO 0/0
0,001	0,028	0,014	0,036	0,026	0,724	1,658	0,942	0,034	1,430	3,253	4,847	0,076	2,416	4,848	2,752
0,002	0,056	0,028	0,072	0,027	0,732	1,722	0,978	0,052	1,447	3,317	4,883	0,077	2,433	4,912	2,788
0,003	0,084	0,041	0,109	0,028	0,770	1,786	1,014	0,053	1,475	3,381	4,919	0,078	2,474	4,975	2,825
0,004	0,111	0,055	0,145	0,029	0,807	1,850	1,050	0,054	1,503	3,445	4,955	0,079	2,499	5,039	2,861
0,005	0,139	0,069	0,181	0,030	0,835	1,914	1,086	0,055	1,531	3,508	4,992	0,080	2,527	5,103	2,897
0,006	0,167	0,083	0,217	0,031	0,863	1,977	1,123	0,056	1,559	3,572	5,028	0,081	2,555	5,167	2,933
0,007	0,195	0,107	0,253	0,032	0,891	2,041	1,159	0,057	1,587	3,636	5,064	0,082	2,583	5,231	2,969
0,008	0,223	0,140	0,290	0,033	0,919	2,105	1,195	0,058	1,614	3,700	5,100	0,083	2,610	5,294	3,006
0,009	0,251	0,174	0,326	0,034	0,946	2,169	1,231	0,059	1,642	3,763	5,137	0,084	2,638	5,358	3,042
0,010	0,278	0,208	0,362	0,035	0,974	2,233	1,267	0,060	1,670	3,827	5,173	0,085	2,666	5,422	3,078
0,011	0,306	0,242	0,398	0,036	1,002	2,296	1,304	0,061	1,698	3,891	5,209	0,086	2,694	5,486	3,114
0,012	0,334	0,275	0,435	0,037	1,030	2,360	1,340	0,062	1,726	3,955	5,245	0,087	2,722	5,550	3,150
0,013	0,362	0,309	0,471	0,038	1,058	2,424	1,376	0,063	1,754	4,019	5,281	0,088	2,750	5,613	3,187
0,014	0,390	0,343	0,507	0,039	1,086	2,488	1,412	0,064	1,782	4,082	5,318	0,089	2,777	5,677	3,223
0,015	0,418	0,377	0,543	0,040	1,113	2,552	1,448	0,065	1,809	4,146	5,354	0,090	2,805	5,741	3,259
0,016	0,445	0,411	0,579	0,041	1,141	2,615	1,485	0,066	1,837	4,210	5,390	0,091	2,833	5,805	3,295
0,017	0,473	0,444	0,616	0,042	1,169	2,679	1,521	0,067	1,865	4,274	5,426	0,092	2,861	5,868	3,332
0,018	0,501	0,478	0,652	0,043	1,197	2,743	1,557	0,068	1,893	4,338	5,462	0,093	2,889	5,932	3,368
0,019	0,529	0,512	0,688	0,044	1,225	2,807	1,593	0,069	1,921	4,401	5,499	0,094	2,917	5,996	3,404
0,020	0,557	0,545	0,724	0,045	1,253	2,870	1,630	0,070	1,949	4,465	5,535	0,095	2,944	6,060	3,440
0,021	0,585	0,579	0,760	0,046	1,280	2,934	1,666	0,071	1,976	4,529	5,571	0,096	2,972	6,124	3,476
0,022	0,612	0,612	0,797	0,047	1,308	2,998	1,702	0,072	2,004	4,593	5,607	0,097	3,000	6,187	3,513
0,023	0,640	0,646	0,833	0,048	1,336	3,062	1,738	0,073	2,032	4,657	5,643	0,098	3,027	6,251	3,549
0,024	0,668	0,684	0,869	0,049	1,364	3,126	1,774	0,074	2,060	4,720	5,680	0,099	3,055	6,315	3,585
0,025	0,696	0,719	0,905	0,050	1,392	3,189	1,811	0,075	2,088	4,784	5,716	0,100	3,083	6,379	3,621

TABLEAU R

2457.

Dosage du silicium.

POIDS de SiO ² sur 1 gramme.	Si 0/0	POIDS de SiO ² sur 1 gramme.	Si 0/0	POIDS de SiO ² sur 1 gramme.	Si 0/0	POIDS de SiO ² sur 1 gramme.	Si 0/0
0,001	0,047	0,026	1,22	0,051	2,40	0,076	3,57
0,002	0,094	0,027	1,27	0,052	2,44	0,077	3,62
0,003	0,141	0,028	1,31	0,053	2,49	0,078	3,67
0,004	0,188	0,029	1,36	0,054	2,54	0,079	3,71
0,005	0,235	0,030	1,41	0,055	2,59	0,080	3,76
0,006	0,282	0,031	1,46	0,056	2,63	0,081	3,81
0,007	0,329	0,032	1,50	0,057	2,68	0,082	3,85
0,008	0,376	0,033	1,55	0,058	2,73	0,083	3,90
0,009	0,423	0,034	1,60	0,059	2,77	0,084	3,95
0,010	0,470	0,035	1,64	0,060	2,82	0,085	4,00
0,011	0,517	0,036	1,69	0,061	2,87	0,086	4,04
0,012	0,564	0,037	1,74	0,062	2,92	0,087	4,09
0,013	0,611	0,038	1,79	0,063	2,96	0,088	4,13
0,014	0,658	0,039	1,84	0,064	3,01	0,089	4,18
0,015	0,705	0,040	1,88	0,065	3,05	0,090	4,23
0,016	0,752	0,041	1,93	0,066	3,10	0,091	4,28
0,017	0,799	0,042	1,97	0,067	3,15	0,092	4,32
0,018	0,846	0,043	2,02	0,068	3,20	0,093	4,37
0,019	0,893	0,044	2,06	0,069	3,24	0,094	4,42
0,020	0,940	0,045	2,11	0,070	3,29	0,095	4,47
0,021	0,987	0,046	2,16	0,071	3,34	0,096	4,51
0,022	1,03	0,047	2,21	0,072	3,39	0,097	4,56
0,023	1,08	0,048	2,25	0,073	3,43	0,098	4,61
0,024	1,13	0,049	2,30	0,074	3,48	0,099	4,65
0,025	1,17	0,050	2,35	0,075	3,52	0,100	4,70

TABLEAU S

2458.

Table de Gay-Lussac. — Sel marin.

POIDS de la prise d'essai.	TITRES										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
milligr.											
1 000	1 000,0										
1 003	997,0	998,0	999,0	1 000,0							
1 005	995,0	966,0	997,0	998,0	999,0	1 000,0					
1 007	993,0	994,0	995,0	996,0	997,0	998,0	999,0	1 000,0			
1 009	991,0	992,0	993,0	994,0	995,0	996,0	997,0	998,0	999,0	1 000,0	
1 010	990,1	991,1	992,1	993,1	994,1	995,0	996,0	997,0	998,0	999,0	1 000,0
1 011	989,1	990,1	991,1	992,1	993,1	994,1	995,1	996,0	997,0	998,0	999,0
1 015	985,2	986,2	987,2	988,2	989,2	990,1	991,1	992,1	993,1	994,1	995,1
1 020	980,4	981,4	982,4	983,3	984,3	988,3	996,3	987,2	998,2	989,2	990,2
1 025	975,6	976,6	977,6	978,5	979,5	980,5	981,5	982,4	983,4	984,4	985,4
1 030	970,9	971,8	972,8	973,8	974,8	975,7	976,7	977,7	978,6	979,6	980,6
1 035	966,2	967,1	968,1	969,1	970,0	971,0	972,0	972,9	973,9	974,9	975,8
1 040	961,5	962,5	963,5	964,4	965,4	966,3	967,3	968,3	969,2	970,2	971,1
1 045	956,9	957,9	958,8	959,8	960,8	961,7	962,7	963,6	964,6	965,5	966,5
1 050	952,4	953,3	954,3	955,2	956,2	957,1	958,1	959,0	960,0	960,9	961,9
1 055	947,9	948,8	949,8	950,7	951,7	952,6	953,5	954,5	955,4	956,4	957,3
1 060	943,4	944,3	945,3	946,2	947,2	948,1	949,1	950,0	950,9	951,9	952,8
1 065	939,0	939,9	940,8	941,8	942,7	943,7	944,6	945,5	946,5	947,4	948,4
1 070	934,6	935,5	936,4	937,4	938,3	939,3	940,2	941,1	942,1	943,0	943,9
1 075	930,2	931,2	932,1	933,0	933,9	934,9	935,8	936,7	937,7	938,6	939,5
1 080	925,9	926,8	927,8	928,7	929,6	930,6	931,5	932,4	933,3	934,3	935,2
1 085	921,7	922,6	923,5	924,4	925,3	926,3	927,2	928,1	929,0	930,0	930,9
1 090	917,4	918,3	919,3	920,2	921,1	922,0	922,9	923,8	924,8	925,7	926,6
1 095	913,2	914,2	915,1	916,0	917,0	917,8	918,7	919,6	920,5	921,5	922,4
1 100	909,1	910,0	910,9	911,8	912,7	913,6	914,5	915,4	916,4	917,3	918,2
1 105	905,0	905,9	906,8	907,7	908,6	909,5	910,4	911,3	912,2	913,1	914,0
1 110	900,9	901,8	902,7	903,6	904,5	905,4	906,3	907,2	908,1	909,0	909,9
1 115	896,9	897,7	898,6	899,5	900,4	901,3	902,2	903,1	904,0	904,9	905,8
1 120	892,9	893,7	894,6	895,5	896,4	897,3	898,2	899,1	900,0	900,9	901,8
1 125	888,9	889,8	890,7	891,6	892,4	893,3	894,2	895,1	896,0	896,9	897,8
1 130	885,0	885,8	886,7	887,6	888,5	889,4	890,3	891,1	892,0	892,9	893,8
1 135	881,1	881,9	882,8	883,7	884,6	885,5	886,3	887,2	888,1	889,0	889,9
1 140	877,2	878,2	877,9	879,8	880,7	881,6	882,5	883,3	884,2	885,1	886,0
1 145	873,4	874,2	875,1	876,0	876,9	877,7	878,6	879,5	880,3	881,2	882,1
1 150	869,6	870,4	871,3	872,2	873,0	873,9	874,8	875,7	876,5	877,4	878,3
1 155	865,8	866,7	867,5	868,4	869,3	870,1	871,0	871,9	872,7	873,6	874,5
1 160	862,1	862,9	863,8	864,7	865,5	866,4	867,2	868,1	869,0	869,8	870,7
1 165	858,4	859,2	860,1	860,9	861,8	862,7	863,5	864,4	865,2	866,1	866,9
1 170	854,7	855,6	856,4	857,3	858,1	859,0	859,8	860,7	861,5	862,4	863,2
1 175	851,1	851,9	852,8	853,6	854,5	855,3	856,2	857,0	857,9	858,7	859,6
1 180	847,5	848,3	849,2	850,0	850,8	851,7	852,5	853,4	854,2	855,1	855,9
1 185	843,9	844,7	845,6	846,4	847,3	848,1	848,9	849,8	850,6	851,5	852,3
1 190	840,3	841,2	842,0	842,9	843,7	844,5	845,4	846,2	847,1	847,9	848,7
1 195	836,8	837,7	838,5	839,3	840,2	841,0	841,8	842,7	843,5	844,3	845,2
1 200	833,3	834,2	835,0	835,8	836,7	837,5	838,3	839,2	840,0	840,8	841,7
1 205	829,9	830,7	831,5	832,4	833,2	834,0	834,8	835,7	836,5	837,3	838,2
1 210	826,4	827,3	828,1	828,9	829,7	830,6	831,4	832,2	833,1	833,9	834,7
1 215	823,0	823,9	824,7	825,5	826,3	827,2	828,0	828,8	829,6	830,4	831,3
1 220	819,7	820,5	821,3	822,1	822,9	823,8	824,6	825,4	826,2	827,0	827,9
1 225	816,3	817,1	818,0	818,8	819,6	820,4	821,2	822,0	822,9	823,7	824,5
1 230	813,0	813,8	814,6	815,4	816,3	817,1	817,9	818,7	819,5	820,3	821,1
1 235	809,7	810,5	811,3	812,1	813,0	813,8	814,6	815,4	816,2	817,0	817,8
1 240	806,5	807,3	808,1	808,9	809,7	810,5	811,3	812,1	812,9	813,7	814,5
1 245	803,2	804,0	804,8	805,6	806,4	807,2	808,0	808,8	809,6	810,4	811,2
1 250	800,0	800,8	801,6	802,4	803,2	804,0	804,8	805,6	806,4	807,2	808,0
1 255	797,6	797,6	798,4	799,2	800,0	800,8	801,6	802,4	803,2	804,0	804,8

TABLEAU T

2459. Table de Gay-Lussac. — Azotate d'argent.

POIDS de la prise d'essai.	TITRES										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
milligr.											
1 000	1 000,0	999,0	998,0	997,0	996,0	995,0	994,0	993,0	992,0	991,0	990,0
1 003	997,0	996,0	995,0	994,0	993,0	992,0	991,0	990,0	989,0	988,0	987,0
1 005	995,0	994,0	993,0	992,0	991,0	990,0	989,0	988,1	987,1	986,1	985,1
1 007	993,0	992,0	991,1	990,1	989,1	988,1	987,1	986,1	985,1	984,1	983,1
1 009	991,0	990,0	989,0	988,0	987,0	986,0	985,0	984,0	983,0	982,0	981,0
1 010	990,1	989,1	988,1	987,1	986,1	985,1	984,2	983,2	982,2	981,2	980,2
1 011	989,1	988,1	987,1	986,2	985,2	984,2	983,2	982,2	981,2	980,2	979,2
1 015	985,2	984,2	983,2	982,3	981,3	980,3	979,3	978,3	977,3	976,4	975,4
1 020	980,4	979,4	978,4	977,4	976,5	975,5	974,5	973,5	972,5	971,6	970,6
1 025	975,6	974,6	973,7	972,7	971,7	970,7	969,8	968,8	967,8	966,8	965,8
1 030	970,9	969,9	968,0	968,9	967,0	966,0	965,0	964,1	963,1	962,1	961,2
1 035	966,2	965,2	964,2	963,3	962,3	961,3	960,4	959,4	958,4	957,5	956,5
1 040	961,5	960,6	959,6	958,6	957,7	956,7	955,8	954,8	953,8	952,9	951,9
1 045	956,9	956,0	955,0	954,1	953,1	952,1	951,2	950,2	949,3	948,3	947,4
1 050	952,4	951,4	950,5	949,5	948,6	947,6	946,7	945,7	944,8	943,8	942,9
1 055	947,9	946,9	946,0	945,0	944,1	943,1	942,2	941,2	940,3	939,3	938,4
1 060	943,4	942,4	941,5	940,6	939,6	938,7	937,7	936,8	935,8	934,9	934,0
1 065	939,0	938,0	937,1	936,1	935,2	934,3	933,3	932,4	931,4	930,5	929,6
1 070	934,6	933,6	932,7	931,8	930,8	929,9	929,0	928,0	927,1	926,2	925,2
1 075	930,2	929,3	928,4	927,4	926,5	925,6	924,7	923,7	922,8	921,9	920,9
1 080	925,9	925,0	924,1	923,1	922,2	921,3	920,4	919,4	918,5	917,6	916,7
1 085	921,7	920,7	919,8	918,9	918,0	917,0	916,1	915,2	914,3	913,4	912,4
1 090	917,4	916,5	915,6	914,7	913,8	912,8	911,9	911,0	910,1	909,2	908,3
1 095	913,2	912,3	911,4	910,5	909,6	908,7	907,8	906,8	905,9	905,0	904,1
1 100	909,1	908,2	907,3	906,4	905,4	904,5	903,6	902,7	901,8	900,9	900,0
1 105	905,0	904,1	903,2	902,3	901,4	900,4	899,5	898,6	897,7	896,8	895,9
1 110	900,9	900,0	899,1	898,2	897,3	896,4	895,5	894,6	893,7	892,8	891,9
1 115	896,9	896,0	895,1	894,2	893,3	892,4	891,5	890,6	889,7	888,8	887,9
1 120	892,9	892,0	891,1	890,2	889,3	888,4	887,5	886,6	885,7	884,8	883,9
1 125	888,9	888,0	887,1	886,2	885,3	884,4	883,6	882,7	881,8	880,9	880,0
1 130	885,0	884,1	883,2	882,3	881,4	880,5	879,6	878,8	877,9	877,0	876,1
1 135	881,1	880,2	879,3	878,4	877,5	876,7	875,8	874,9	874,0	873,1	872,3
1 140	877,2	876,3	875,4	874,6	873,7	872,8	871,9	871,0	870,2	869,3	868,4
1 145	873,4	872,5	871,6	870,7	869,9	869,0	868,1	867,2	866,4	865,5	864,6
1 150	869,6	868,7	867,8	867,0	866,1	865,2	864,3	863,5	862,6	861,7	860,9
1 155	865,8	864,9	864,1	863,2	862,3	861,5	860,6	859,7	858,9	858,0	857,1
1 160	862,1	861,2	860,3	859,5	858,6	857,8	856,9	856,0	855,2	854,3	853,4
1 165	858,4	857,5	856,6	855,8	854,9	854,1	853,2	852,4	851,5	850,6	849,8
1 170	854,7	853,8	853,0	852,1	851,3	850,4	849,6	848,7	847,9	847,0	846,1
1 175	851,1	850,2	849,4	848,5	847,7	846,8	846,0	845,1	844,3	843,4	842,5
1 180	847,5	846,6	845,8	844,9	844,1	843,2	842,4	841,5	840,7	839,8	839,0
1 185	843,9	843,0	842,2	841,3	840,5	839,7	838,8	838,0	837,1	836,3	835,4
1 190	840,3	839,5	838,7	837,8	837,0	836,1	835,3	834,5	833,6	832,8	831,9
1 195	836,8	836,0	835,1	834,3	833,5	832,6	831,8	831,0	830,1	829,3	828,4
1 200	833,3	832,5	831,7	830,8	830,0	829,2	828,3	827,5	826,7	825,8	825,0
1 205	829,9	829,0	828,2	827,4	826,6	825,7	824,9	824,1	823,2	822,4	821,6
1 210	826,4	825,6	824,8	824,0	823,1	822,3	821,5	820,7	819,8	819,0	818,2
1 215	823,0	822,2	821,4	820,6	819,7	818,9	818,1	817,3	816,5	815,6	814,8
1 220	819,7	818,8	818,0	817,2	816,4	815,0	814,7	813,9	813,1	812,3	811,5
1 225	816,3	815,5	814,7	813,9	813,1	812,2	811,4	810,6	809,8	809,0	808,2
1 230	813,0	812,2	811,4	810,6	809,8	808,9	808,1	807,3	806,5	805,7	804,9
1 235	809,7	808,9	808,1	807,3	806,5	805,7	804,9	804,0	803,2	802,4	801,6
1 240	806,5	805,6	804,8	804,0	803,2	802,4	801,6	800,8	800,0	799,2	798,4
1 245	803,2	802,4	801,6	800,8	800,0	799,2	798,4	797,6	796,8	796,0	795,2
1 250	800,0	799,2	798,4	797,6	796,8	796,0	795,2	794,4	793,6	792,8	792,0
1 255	796,8	796,0	795,2	794,6	793,6	792,8	792,0	791,2	790,4	789,6	788,8

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- ARNOLD (J.-O.). *Steel Works Analysis*. Whittaker, Londres, 1895.
- ARTH. *Recueil de procédés de dosage pour l'analyse des combustibles, minerais de fer, fonte, aciers, fers*. G. Carré et Naud, Paris, 1897.
- BALLING. *Manuel pratique de l'art de l'essayeur*. Traduction française du D^r Gautier, Savy, Paris, 1881.
- BERINGER (C.) et BERINGER (J.-J.). *A text book of assaying*, 3^e édition. Griffin and Co, Londres, 1895.
- BERTHELOT et JUNGFLAISCH. *Traité élémentaire de chimie organique*. Dunod, Paris, 1881.
- BILLY (de). *La fabrication de la fonte*. Masson et Gauthier-Villars, Paris.
- BELL (L.). *Fabrication du fer et de l'acier*. Traduction Hallopeau. Baudry, Paris, 1888.
- BLAIR (A.-A.). *The chemical analysis of Iron*, 2^e édition. Lippincott, Philadelphie, 1892.
- BOURRET (G.) et E. MARQUET. *Traité d'analyse chimique industrielle, commerciale, agricole*. Octave Doin, Paris, 1908.
- BOURRY (E.). *Traité des industries céramiques*. Gauthier-Villars, Paris.
- BOUTRON et BOUDET. *L'hydrotimétrie*, 6^e édition. Masson, Paris, 1876.
- BREARLEY et IBBOSTON. *Analyse des matériaux d'aciéries*. Traduit et augmenté par E. Bazin. Ch. Béranger, Paris, 1905.
- BROWN (W. L.). *Manual of Assaying*. Tenth édition. E. H. Sargent, Co, Chicago, 1902 et E. F. N. Spon. L^{td}, London, 1902.
- CAMPREDON. *L'Acier* (historique, fabrication, emplois). Tignol, Paris, 1890.
- CAMPREDON et HALLOPEAU. *La Métallurgie à l'Exposition de 1889*. Bernard, Paris, 1890.
- CAMPREDON. *Les Moulages d'acier*. Ed. Rousset, Paris, 1892.
- CAMPREDON et VIGREUX, BARRÉ, BOUQUET. *Notes et formules de l'ingénieur, du constructeur mécanicien, du métallurgiste et de l'électricien*, 10^e édition. Bernard, Paris, 1895.
- CAMPREDON. *Dosage du soufre dans les produits de la sidérurgie*. Revue universelle des mines de Liège. Liège et Paris, 1897.
- CAMPREDON (L.) et G. CAMPREDON. *Dosage par la voie sèche de l'argent et de l'or dans les minerais*. Revue de Liège. Liège, 1904.

- CARNOT (A.). *Notice sur les travaux scientifiques de M. A. Carnot*. Gauthier-Villars, Paris, 1892.
- CARNOT (A.). *Méthodes d'analyse des fontes, des fers et des aciers*. Dunod, Paris, 1896.
- CARNOT (A.). *Traité d'analyse des substances minérales*. Vve Dunod, Paris, 1898.
- CHALON. *Aide-mémoire du mineur et du prospecteur*. Ch. Béranger, Paris, 1902.
- COREIL. *L'eau potable*. J.-B. Baillière, Paris, 1896.
- DUNOD. (*Agenda*) *Mines et Métallurgie*, Dunod, Paris, 1895.
- EBERT (D^r H.). *Guide pour le soufflage du verre*. Traduction française de M. Lugol. Gauthier-Villars, Paris, 1897.
- FLEISCHER. *Traité d'analyse chimique par la méthode volumétrique*. Traduction française du D^r Gautier. Savy, Paris, 1880.
- FREMY et TERREIL. *Le Guide du chimiste*. Masson, Paris, 1885.
- FRESENIUS. *Traité d'analyse qualitative*, 8^e édition française. Traduction du D^r Gautier. Masson, Paris, 1896.
- FRESENIUS. *Traité d'analyse quantitative*, 6^e édition française. Traduction du D^r Gautier. Masson, Paris.
- FRIEDHEIM (CARL). *Précis d'analyse chimique quantitative des substances minérales*. Traduit d'après la 6^e édition allemande par M. le D^r L. Gautier. Ch. Béranger, Paris, 1906.
- GAUTIER (H.). *Essais d'or et d'argent*. Masson et Gauthier-Villars, Paris.
- GILL. *Gas and Fuel analysis for engineers*. Wiley and Sons, New-York, 1896.
- HALPHEN. *La pratique des essais commerciaux. Matières minérales*. J.-B. Baillière, Paris, 1892.
- HALLER (A.) et CH. GIRARD. *Memento du chimiste*. Dunod et Pinat, Paris, 1907.
- HELSON (Cy.). *La sidérurgie en France et à l'Étranger*. Bernard, Paris, 1894.
- HOWE (H.-M.). *Métallurgie de l'acier*. Traduction française de M. Hock. Baudry, Paris, 1894.
- JAGNAUX. *Analyse chimique des substances commerciales*. Baudry, Paris, 1888.
- JAGNAUX. *Aide-mémoire du chimiste*. Baudry, Paris, 1890.
- JANNETTEZ. *Le Chalumeau*. Rothschild, Paris, 1890.
- JEAN (F.) et MERCIER. *Répertoire des réactifs spéciaux*. Tignol, Paris, 1896.
- JUPTNER (le baron Hans). *Traité de chimie métallurgique*. Traduction française de M. Vlasto. Gauthier-Villars, Paris, 1891.
- KNAB (L.). *L'Acier*. Stenheil, Paris, 1890.
- KNAB (L.). *Traité de métallurgie des métaux autres que le fer*. Stenheil, Paris, 1891.
- KNAPP. *Traité de chimie technologique et industrielle*. Traduction française de MM. Mérijot et Debize. Dunod, Paris, 1870-1876.
- KONINCK (LL. de). *Traité de chimie analytique minérale qualitative et quantitative*. Baudry et C^{ie}, Liège, 1894.
- KRECHEL. *Choix de méthodes analytiques*. G. Carré, Paris, 1887.
- LAUNAY (de). *L'Argent*. J.-B. Baillière, Paris, 1896.
- LAMI (E.-O.). *Dictionnaire des arts industriels*. Paris, 1881-1890.
- LEDEBUR. *Le chauffage au gaz dans la métallurgie*. Traduction de Krawtsoff, Nierstrasz, Liège, 1893.
- LEDEBUR. *Les Alliages métalliques*. Traduction française de Seligmann, Fritsch, Paris, 1894.

- LEDEBUR. *Leiffaden für Eisenhütten laboratorien*. Druck und Verlag. Brunswick, 1895.
- LEDEBUR. *Le Fer et l'Acier*. Traduction Seligmann. Fritsch, Paris, 1896.
- LHOTE. *Analyse des engrais*. Masson, Gauthier-Villars, Paris.
- LEJEAL. *L'Aluminium*. J.-B. Baillièrè, Paris, 1894.
- LE VERRIER. *Cours de métallurgie*. Baudry, Paris, 1887.
- LUNGE (G.). *Analyse chimique industrielle*. Traduit sur la 5^e édition allemande par M. Ed. Campagne. Dunod et Pinat, Paris, 1906.
- MAX ORTHEY. *Manuel de laboratoire pour le chimiste-métallurgiste de l'industrie du fer*. Traduit de l'allemand par Ad. Jouve. Ch. Béranger, Paris, 1908.
- MEURICE (A.). *Cours d'analyse quantitative des matières minérales*. Dunod et Pinat, Paris, 1908.
- MINET. *L'Aluminium*. Tignol, Paris.
- MOISSAN. *Traité de chimie minérale*. Masson et C^{ie}, Paris, 1904.
- MOLERAT. *Manuel du fondeur mouleur en fer*. Ch. Béranger, Paris, 1895.
- NICOLARDOT. *Le Vanadium*. Masson et Gauthier-Villars, Paris.
- ORSAT. *Analyse industrielle des gaz*. Dunod, Paris, 1876.
- PERCY. *Traité complet de métallurgie*. Traduction de Petitjean et Ronna. Baudry, Paris, 1864-1867.
- PHILLIPS. *Engineering chemistry*. Corley Lockwood, Londres, 1894.
- PISANI. *Détermination des minéraux*. Rothschild, Paris.
- POST. *Traité complet d'analyse chimique appliquée aux essais industriels*. Traduction du D^r Gautier. Savy, Paris, 1884.
- POST (J.) et B. NEUMANN. *Traité complet d'analyse chimique appliquée aux essais industriels*. 2^e édition française. Traduction du D^r L. Gautier. A. Hermann, Paris, 1907.
- POWER et DANVERS. *A. Pocket book for Miners and Metallurgists*. Corley Lockwood, Londres, 1892.
- PROST et HASSREIDTER. *Manuel de chimie analytique appliquée aux industries du zinc et de l'acide sulfurique*. Baudry, Paris, 1896.
- PROST (EUG.). *Manuel d'analyse chimique appliquée*. Ch. Béranger, Paris, 1903.
- REISER (FRIDOLIN). *Trempe de l'acier*. Traduction française de M. Barbary de Langlade. Ch. Béranger, Paris, 1897.
- RHEAD and SEXTON. *Assaying and metallurgical analysis*. Longmans, Green and C^o London, 1902.
- RICHE et GÉLIS. *L'Art de l'essayeur*. J.-B. Baillièrè, Paris, 1888.
- RICHE. *Monnaie, Médailles et Bijoux*. J.-B. Baillièrè, Paris, 1889.
- ROSE (H.). *Traité complet de chimie analytique*. Masson, Paris, 1859-1862.
- SALET. *Agenda du chimiste* (1896). Hachette, Paris.
- SEXTON. *Fuel and Refractory Materials*. Blackie, Londres, 1897.
- SCHEURER-KESTNER. *Pouvoir calorifique des combustibles*. Masson, Paris, 1896.
- TERREIL. *Traité pratique des essais au chalumeau*. Savy, Paris, 1875.
- TRUCHOT (P.). *Les Pyrites*. Dunod et Pinat, Paris, 1907.
- TRUCHOT (P.). *Les petits métaux (Titane, Tungstène, Molybdène)*. Masson et Gauthier-Villars, Paris.
- WAGNER, FISCHER et GAUTIER. *Traité de chimie industrielle*. 4^e édition française. Masson et C^{ie}, Paris, 1901.

- VILLOX (A.-M.). *Dictionnaire de chimie industrielle*. Tignol, Paris.
- WEILL. *L'Or*. J.-B. Baillière, Paris, 1896.
- WEISS. *Le Cuivre*. J.-B. Baillière, Paris, 1894.
- VENCELIUS (A.). *Méthodes d'analyses des laboratoires d'aciéries Thomas*. Ch. Bé-ranger, Paris, 1902.
- WINKLER. *Manuel pratique de l'analyse des gaz industriels*. Traduction de Blas. Savy, Paris, 1886.
- WURTZ. *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*. Avec ses suppléments en cours de publication. Hachette, Paris.

PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

- Aluminium, or et argent.
- Aluminium World.
- Annales de chimie analytique.
- Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale.
- Bulletin de la Société des anciens élèves de Frémy.
- Bulletin de la Société chimique de Paris.
- Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris.
- Électrochimie..
- Génie civil.
- Génie moderne.
- Industrie française.
- Industries and Iron.
- Journal of the Iron and Steel Institute.
- Métallurgie.
- Moniteur scientifique du D^r Quesneville.
- Revue de chimie analytique.
- Revue de chimie industrielle.
- Revue de métallurgie (Paris).
- Revue technique.
- Revue universelle des mines et de la métallurgie (Revue de Liège).
- Stahl und Eisen.
-

TABLE DES MATIÈRES

PRÉFACE DE LA PREMIÈRE ÉDITION	I
INTRODUCTION DE LA PREMIÈRE ÉDITION	V
INTRODUCTION DE LA SECONDE ÉDITION	VII
RAPPORT PRÉSENTÉ PAR M. AD. CARNOT A LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT POUR L'INDUSTRIE NATIONALE.	IX
DIVISION GÉNÉRALE DE L'OUVRAGE	XII

PREMIÈRE PARTIE DONNÉES GÉNÉRALES

CHAPITRE PREMIER

PRÉLÈVEMENT ET PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

<p>A. — PRÉLÈVEMENT DES ÉCHANTILLONS</p> <p>Importance de la prise de l'échantillon. 2</p> <p>1° Corps gazeux. 2</p> <p>2° Corps liquides. 2</p> <p>3° Corps solides. 2</p> <p>A. MATIÈRES EN POUDRE 3</p> <p>Échantillonnage automatique des minerais d'or 4</p> <p>Présence de grenailles métalliques 5</p> <p>Emploi de la sonde. 5</p> <p>B. MATIÈRES TOUT-VENANT 6</p> <p>Remarques I à VII 7</p> <p>C. MATIÈRES MÉTALLIQUES : MÉTAUX ET ALLIAGES. 8</p> <p style="padding-left: 20px;">I. — FER, ACIER ET FONTE</p> <p>1° Fer 9</p> <p>Remarques I à VI. 10</p> <p>2° Acier 10</p> <p>A. Échantillon prélevé sur le métal fondu. 10</p> <p>B. Échantillon prélevé sur le métal solidifié 12</p> <p>° Liquation dans les tôles d'acier. 13</p>	<p>2° Liquations observées sur les lingots d'acier et sur les pièces moulées 13</p> <p>3° Répartition du carbone dans les barres d'acier. 15</p> <p>4° Influence de l'état physique du métal 16</p> <p>Conclusion 16</p> <p>Remarques I et II. 17</p> <p>3° Fonte 17</p> <p>A. Échantillon prélevé sur le métal fondu fluide 17</p> <p>Nota 18</p> <p>1° Variation du silicium dans les diverses parties d'une même coulée.</p> <p>A. Expériences de M. Rubricius 18</p> <p>B. Expériences de M. Morton-Stevens 19</p> <p>C. Expériences faites par l'auteur 19</p> <p>2° Variation du carbone à divers moments d'une coulée de fonte 20</p> <p>3° Variation du manganèse et du phosphore dans une même coulée de fonte 21</p> <p>4° Variation du silicium, du phosphore, du manganèse et du soufre dans une coulée 21</p> <p>Conclusion. 22</p>
--	--

B. Échantillons prélevés sur la fonte solidifiée.	22	Alliages d'argent et de cuivre.	33
1° Fonte Thomas	22	Essais effectués par Levol.	33
A. Expériences de M. Stead	22	Nota	35
B. Expériences de M. Reinhardt.	23	<i>Monnaies.</i>	35
2° Fonte grise manganésée mi-fine	24	Alliages d'or et de cuivre	36
3° Fontes grises de moulage	25	Remarque	36
a. Variation des teneurs de carbone en différents points voisins sur la longueur d'une même gueuse.	25	Répartition de l'or dans les lingots d'or brut	36
b. Variations des teneurs de carbone dans les différentes parties de la section transversale d'une gueuse	25	B. — PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS	
4° Fontes fines Bessemer.	26	But de cette opération	37
Répartition du soufre dans les fontes Bessemer.	27	1° <i>Appareils nécessaires pour la préparation des matières que l'on peut pulvériser.</i>	
5° Fontes blanches et alliages manganésés	28	Minerais, cendres, combustibles, matériaux réfractaires, métaux et alliages friables, etc.	38
Conclusions	28	A. Lots très importants.	38
a. Fontes grises et douces	28	B. Lots de moyenne importance.	38
b. Fontes blanches et alliages durs	29	<i>Préparation finale de la matière.</i>	40
Remarques I et II	29	Observation importante	41
II. — MÉTAUX ET ALLIAGES ORDINAIRES AUTRES QUE LES PRODUITS SIDÉRURGIQUES		1° Expérience (pour montrer la nécessité de pulvériser totalement la matière)	41
A. Échantillon prélevé sur le métal fondu	29	2° Expérience (pour montrer la nécessité de pulvériser totalement la matière).	41
B. Échantillon prélevé sur le métal solidifié	30	Observations relatives à la conservation des échantillons	42
Exemples	30	Porphyrisation	43
Plombs riches ou argentifères	30	Mortiers	43
a. Plombs affinés	30	Mortiers d'Abich	45
b. Plombs impurs	30	Criblage, tamisage, blutage.	45
Échantillonnage des plombs affinés coulés en saumons.	30	Tamis	46
Échantillonnage des plombs bruts coulés en lingots	31	2° <i>Appareils nécessaires pour la préparation des matières métalliques non pulvérisables</i>	46
Échantillonnage des saumons et des plateaux de cuivre	32	Machines à percer.	46
Remarque	32	1° Archet	46
III. — MÉTAUX ET ALLIAGES PRÉCIEUX		2° Cliquet.	47
A. Échantillon prélevé sur les métaux fondus	33	3° Machines à percer à bras.	47
B. Échantillon prélevé sur le métal solidifié	33	4° Machines à percer au moteur.	47
		Observations A et B.	47
		Emploi de divers autres outils	49
		Nota	50
		Remarques diverses I à III	51

CHAPITRE II

OPÉRATIONS CHIMIQUES DU LABORATOIRE D'ANALYSE MÉTALLURGIQUE

A. — OPÉRATIONS, APPAREILS NÉCESSAIRES		Appareils employés :	53
A vant-propos.	52	1° Pour contenir la matière à calciner.	53
CALCINATION	53	Remarque	54
But.	53	2° Pour chauffer les récipients qui contiennent la matière	54

TABLE DES MATIÈRES

833

3° Accessoires divers	54	Poids de précision	80
CHAUFFAGE EN GÉNÉRAL	55	DÉTERMINATION DE LA TEMPÉRATURE DES	
Remarque	58	CORPS	81
Utilisation de la chaleur	58	Indications pratiques	82
1° Chauffage direct	58	Dissolution	82
2° Chauffage indirect	59	Définition	82
COLORATION DES FLAMMES	59	Dissolution à froid	82
Exemples	59	Dissolution à chaud	83
COLORIMÉTRIE	60	Appareils employés	83
COUPELLATION	60	Remarque I à II	83
Appareils employés	60	DISTILLATION	84
1° Pour contenir le métal fondu. Coupelles	60	DIVISION MÉCANIQUE	84
Composition des cendres d'os d'après Balling	61	ÉLECTROLYSE	84
2° Pour chauffer les coupelles et leur contenu	62	1° Générateurs d'électricité	84
A. Four portatif à charbon de bois	63	Piles, dynamos, accumulateurs	84
B. Four fixe, chauffé au coke, à deux mouffes	63	2° Appareils servant à effectuer l'électrolyse des liqueurs	85
C. Petit four à moufle à gaz	63	Electrodes en toile de platine	86
D. Four à moufle à gaz de Perrot	64	ÉVAPORATION	87
Accessoires	64	1° Récipients contenant les liquides à évaporer	88
DÉCANTATION	66	2° Appareils de chauffage	89
DÉSAGRÉGATION	66	A. Chauffage à feu nu	90
DESSICCATION	67	B. Chauffage au bain-marie	90
Objet	67	C. Chauffage par l'intermédiaire de la plaque chaude et du bain de sable	91
Appareils employés pour effectuer la dessiccation	67	FILTRATION	92
Etuves à eau ou à huile	67	But	92
1° Etuve de Gay-Lussac	67	1° Matières filtrantes	92
Remarque	69	Papier à filtrer	92
Etuve à chauffage direct	69	1° Papier à filtrer blanc ordinaire	92
Remarques	71	2° Papier dit à filtration rapide	93
DÉTERMINATION DE LA DENSITÉ DES CORPS. Définition	72	3° Papier à grain serré	93
Détermination de la densité des corps solides	72	4° Filtres dits sans cendres	93
Détermination de la densité des liquides	73	Amiante	93
Densité des corps gazeux	73	Laine, coton ou soie de verre	94
Remarque. — Balance aréothermique de Mohr	73	2° Appareils employés pour les filtrations	94
Vérification de la balance	75	A. Pour placer la matière filtrante	94
Densité d'un liquide plus léger que l'eau	75	B. Pour soutenir l'entonnoir	95
Densité d'un liquide plus lourd que l'eau	75	C. Pour contenir la matière à filtrer et recevoir la liqueur filtrée	97
Densité d'un corps solide	75	D. Pour verser la matière à filtrer	97
Flotteurs thermométriques	75	E. Pour activer les filtrations	97
Densimètre universel. F. Répiton	76	Accélération des filtrations par la raréfaction de l'air	99
DÉTERMINATION DU POIDS DES CORPS	76	A. Au moyen d'une pompe aspirante	99
Balances et accessoires	76	B. Au moyen d'une trompe à eau	99
Observations	79	Description des trompes	99
Nota	80	Soupape de sûreté	101
Accessoires : boîtes de poids	80	1° Disposition du filtre	101
Poids ordinaires	80	2° Vases récepteurs des liquides filtrés	102
		FUSION	103
		Appareils employés	103
		1° Pour contenir les matières à fondre	103
		Creusets ou capsules de platine	103

Creusets ou capsules d'argent.	103	B. — OPÉRATIONS, RÉACTIFS NÉCESSAIRES	
Creusets ou capsules de nickel.	103	Acétate de plomb.	119
Creusets de graphite, charbon de		Acétate de soude cristallisé.	119
cornue.	103	Acétate d'urane.	119
Creusets ou capsules de porcelaine.	103	Acétate de zinc.	120
<i>Appareils de chauffage</i>	103	Acide acétique.	120
Four à creuset et fours à moules.	103	Acide arsénieux.	120
GRILLAGE.	107	Acide azotique.	120
Objet.	107	Acide carbonique.	121
Appareils employés.	108	Acide citrique.	121
1° Pour contenir la matière.	108	Acide chlorhydrique.	121
2° Pour le chauffage.	108	Acide chromique.	121
INCINÉRATION.	108	Acide fluorhydrique.	122
Appareils employés.	108	Acide molybdique.	122
1° Pour contenir la matière à incinérer.	108	Acide oxalique.	122
2° Pour le chauffage.	108	Acide phosphorique.	122
LAVAGE.	108	Acide pyrogallique.	122
Objet.	108	Acide sulfurique.	122
Moyens et appareils employés.	109	Acide sulhydrique.	123
1° Pour détacher les substances solides		Acide sulfureux.	123
adhérentes.	109	Acide tartrique.	123
2° Pour laver les précipités sur filtre.	109	Alcool.	123
A. Fiole à jet de Berzelius.	110	Aluminium.	124
B. Pissette clissée pour lavages avec		Amidon.	124
liquides bouillants.	110	Ammoniacque.	124
C. Pissette à tubulure de verre rodé.	111	Antimoniate de potasse.	124
D. Pissette à valve de Bunsen pour		Argent métallique.	125
l'eau ammoniacale.	111	Arséniate ammoniaco-magnésien.	125
E. Pissette à poire soufflante montée		Azotate d'ammoniacque.	125
sur le col du ballon.	111	Azotate d'argent.	125
MESURE DES VOLUMES.	111	Azotate de baryte.	126
1° Des corps solides.	111	Azotate de cobalt.	126
2° Des corps liquides.	112	Azotate mercureux.	126
1° Mesure rapide et approximative.	112	Azotate de potasse.	126
2° Mesure exacte d'un volume déter-		Azotate de potasse.	126
miné de liquide.	112	Azotite de potasse.	126
A. Pipettes jaugées.	112	Baryte (hydrate).	127
B. Ballons jaugés.	112	Bicarbonat de soude.	127
3° Mesure exacte d'un volume variable.		Bichlorure de mercure.	127
A. Pipettes graduées.	112	Bichromate de potasse.	127
B. Burettes.	113	Bioxyde de baryum.	127
Remarques I à IV.	113	Bisulfate de potasse.	127
3° Corps gazeux.	116	Bisulfite d'ammonium.	128
Remarque.	116	Borax, biborate de soude.	128
Appareils employés.	116	Brome.	128
PRÉCIPITATION.	116	Brucine.	128
SIPHONNAGE.	117	Carbonate d'ammoniacque.	128
TRAVAIL DU VERRE.	117	Carbonate de baryte.	129
Chalumeau en cuivre.	118	Carbonate de chaux.	129
A. Soufflerie.	118	Carbonate de potasse.	129
B. Soufflet d'émailleur.	118	Carbonate de soude.	129
C. Trompe soufflante.	118	Charbon.	130
Remarque.	119	Chaux.	130
		Chaux sodée.	130
		Chlorate de potasse.	130
		Chlore.	130
		Chlorure d'ammonium.	131
		Chlorure de calcium.	131
		Chlorure de cuivre (sous-).	131

Chlorure de cuivre et de potassium	431	Papiers réactifs.	439
Chlorure d'or.	432	Perchlorure de fer.	439
Chlorure de platine.	432	Permanganate de potasse.	440
Chlorure de sodium.	432	Peroxyde de sodium.	440
Chromate de plomb.	432	Phénolphtaléine.	440
Citrate d'ammoniaque.	433	Phosphate d'ammoniaque.	440
Cuivre électrolytique, cuivre en tournure	433	Phosphomolybdate d'ammoniaque	440
Cyanure de potassium	433	Pierre ponce, potassique ou sulfurique.	441
Eau distillée	433	Plomb pauvre.	441
Eau oxygénée	433	Potasse.	441
Eau régale	434	Protochlorure d'étain cristallisé	441
Étain.	434	Réactif de Nessler.	442
Ether.	434	Sable tamisé	442
Fer.	434	Savon	442
Ferricyanure de potassium	434	Sel de phosphore	442
Ferrocyanure de potassium.	434	Silice.	442
Fluorhydrate de fluorure d'ammonium.	435	Soude	442
Flux blanc et flux noir	435	Soufre en fleurs.	443
Formiate de soude	435	Spath-fluor.	443
Glycérine.	435	Sucres.	443
Hydrogène	435	Sulfate de chaux cristallisé	443
Hyposulfite de soude.	435	Sulfate de cuivre cristallisé	443
Iode	436	Sulfate de fer.	443
Iodure de potassium	436	Sulfate de fer et d'ammoniaque	443
Liquueur molybdique	436	Sulfate de potasse.	444
Litharge	436	Sulfocyanure de potassium	444
Magnésie calcinée	437	Sulfure d'ammonium.	444
Magnésium	437	Remarque	444
Mercure.	437	Sulfure de carbone	444
Mixture magnésienne	437	Sulfure de fer	444
Oxalate d'ammoniaque cristallisé	437	Sulfure de sodium	445
Oxychlorure de plomb.	437	Sulfure de zinc précipité	445
Tétraoxyde de bismuth.	438	Tartre brut	445
Oxyde de cuivre	438	Tournesol	445
Remarque	438	Zinc distillé pur, zinc ordinaire	446
Oxyde de plomb (puce).	438	Remarque	446
Oxyde de zinc précipité.	438	Produits divers.	446
Oxygène	438	Remarques I et II	447
Remarque	439	Annexes.	447

CHAPITRE III

ANALYSE ET ESSAI DES COMBUSTIBLES

<i>Généralités relatives à l'emploi des combustibles dans la métallurgie</i>	448	Nota a et b	453
Observation.	449	Remarques I à III.	453
<i>Analyse chimique</i>	449	DÉTERMINATION DE LA TENEUR DE CENDRES	453
Analyse immédiate	449	Principe	453
Analyse élémentaire.	449	Observation.	454
DOSAGE DE L'EAU HYGROSCOPIQUE OU HUMIDITÉ	449	Mode opératoire.	454
Principe	449	A. Au moyen d'un brûleur à gaz	454
A. Dégagement de matières volatiles à basse température.	450	B. Au moyen du four à moufle.	454
B. Absorption d'oxygène	450	Précautions à observer	455
Nota	451	Constance des résultats	455
Conclusion, Mode opératoire. A. B.	451	1° Chauffage progressif.	456
		2° Chauffage brusque.	456
		Remarques I à V.	457

DÉTERMINATION DE LA TENEUR DE MATIÈRES VOLATILES	158	Résultats obtenus	173
Principe	158	Conclusions	174
Mode opératoire	158	RECHERCHES RELATIVES A L'ALTÉRATION	
Procédé Muck	158	DES HOUILLES	174
Remarque importante	159	Conclusion	175
Chauffage dans une atmosphère réductrice	159	ANALYSE DES CENDRES DES COMBUSTIBLES	175
Nota	160	Nota	176
Constance des résultats	160	DOSAGE DU PHOSPHORE	176
Essais de concordance pour les teneurs de matières volatiles	161	Principe	176
Nota	161	Modes opératoires	176
Conclusion	161	1° <i>Attaque par l'acide chlorhydrique</i>	176
Remarques I à III	162	2° <i>Fusion avec les carbonates alcalins</i>	177
Méthode allemande pour le dosage des matières volatiles dans le coke	162	Comparaison des résultats fournis par les deux méthodes	177
DÉTERMINATION DU CARBONE FIXE OU CARBONE COCIFIABLE	163	Première série d'essais	178
Observation	163	Deuxième série d'essais	178
Principe	163	Troisième série d'essais	179
Remarque	163	Quatrième série d'essais	179
<i>Interprétation des résultats de l'analyse immédiate. Exemple</i>	163	Essais divers	180
DOSAGE DU SOUFRE	164	A. Influence des sels alcalins sur la précipitation du phosphomolybdate	180
Avant-propos	164	B. Simplification de la méthode	180
<i>Dosage du soufre total</i>	164	Conclusions	181
Principe	164	EXAMEN DES CENDRES AU POINT DE VUE DE LEUR FUSIBILITÉ	182
1° Oxydation par fusion ou chauffage avec des réactifs oxydants A. B. C.	164		
2° Oxydation par voie humide A. B.	165	ANALYSE CHIMIQUE ÉLÉMENTAIRE	
3° Oxydation par grillage à l'air	166	DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE	183
Nota	167	Principe	183
Conclusion	167	Appareil employé	183
Remarque	167	Mode opératoire	184
<i>Observations sur l'état de combinaison du soufre</i>	168	DOSAGE DE L'AZOTE	184
1° Dosage du soufre existant à l'état de sulfate alcalino-terreux	168	Principe A. B	184
2° Dosage du soufre nuisible A. B.	168	Nota	184
3° Dosage du soufre des sulfures et des sulfates (à l'exclusion du soufre organique)	169	1° Procédé de Will et Warrentrapp	185
Nota a et b	169	2° Procédé Kjeldahl	185
4° Soufre existant à l'état de combinaison organique	170	Nota	186
Remarques I à II	170	Résultats comparatifs	186
EXISTENCE ET DOSAGE DU CHLORE DANS LA HOUILLE	170	DOSAGE DE L'OXYGÈNE	186
Existence du chlore dans la houille	170	Nota	187
Dosage du chlore	171	DÉTERMINATION DU POUVOIR CALORIFIQUE	
ÉLÉMENTS RARES CONTENUS DANS LES HOUILLES	171	Définition	187
APPRÉCIATION DU POUVOIR AGGLUTINANT DES HOUILLES	171	1° <i>Détermination expérimentale par le calorimètre de Malher</i>	187
Principe du procédé	172	Principe du procédé et de l'appareil	187
Pratique de l'essai	172	Description de l'appareil	188
		Détermination du pouvoir calorifique avec l'obus	190
		Détermination de l'équivalent en eau du système	192
		Exemple	192
		Concordance des résultats	193

2° Détermination expérimentale par le procédé Berthier	193	Analyse mixte, immédiate et élémentaire	201
Principe	193	Analyse d'une houille de Newcastle.	201
Mode opératoire	193	Analyse de cendres de houilles.	201
3° Détermination d'après l'analyse immédiate	196	Analyse élémentaire et pouvoir calorifique	202
Formule Gmelin	196	ANNEXES	202
Formule et courbe Goutal.	196	<i>Analyse du graphite, du charbon de bois, des lignites, de la tourbe et du bois</i>	202
4° Détermination d'après l'analyse élémentaire	198	Remarques I à III	202
Examen comparatif des divers procédés de détermination du pouvoir calorifique des combustibles.	200	<i>Fusibilité des cendres des combustibles.</i>	202
Conclusion	200	Détermination du pouvoir évaporatoire des houilles et briquettes	202
Remarques I à II	200	Détermination de la cohésion des briquettes	203
RÉSULTATS D'ANALYSE ET D'ESSAIS DE COMBUSTIBLES	201		

CHAPITRE IV

ANALYSE DES GAZ

<i>Objet et importance de l'analyse et des essais des gaz.</i>	204	Exemple	214
PRÉLÈVEMENT DES ÉCHANTILLONS. APPAREIL POUR RECUEILLIR LES GAZ.	204	Remarques I à IV.	214
Prélèvement du gaz.	207	A. + B. <i>Dosage des éléments absorbables et combustibles</i> (Appareil de M. Stead).	215
Remarque	207	Description de l'appareil	215
Matières solides entraînées	207	Mode opératoire.	217
<i>Caractères analytiques des divers éléments que l'on rencontre dans les gaz industriels</i>	208	Mesure du volume de gaz employé	217
Acide carbonique.	208	Première absorption	217
Oxygène	208	Deuxième absorption	218
Oxyde de carbone.	208	Troisième absorption	218
Méthane ou formène	208	Première explosion	218
Azote.	208	Quatrième absorption.	218
Hydrogène	208	Cinquième absorption.	218
Vapeur d'eau	208	Remarques I à III	219
Acide sulfureux.	208	<i>Dosage des éléments spéciaux les plus importants</i>	220
Hydrogène sulfuré	209	Vapeur d'eau.	220
Ethylène	209	A. Absorption de la vapeur d'eau par les corps desséchants.	220
Acétylène.	209	B. Dosage hygrométrique.	220
Gaz ammoniac	209	Acide sulfureux.	222
Vapeurs de goudron	209	Principe	222
DOSAGE DES ÉLÉMENTS PRINCIPAUX DES GAZ INDUSTRIELS	209	Hydrogène sulfuré	224
A. <i>Dosage des éléments absorbables par les réactifs en dissolution</i> (Appareil Orsat-Salleron).	209	Remarque.	224
Description de l'appareil	210	DÉTERMINATION DU POUVOIR CALORIFIQUE DES GAZ.	224
Mode opératoire	211	A. <i>Détermination directe au moyen de l'obus de M. Mahler</i>	225
Exemple d'analyse	212	Remarque	225
B. <i>Dosage des éléments inabsorbables mais combustibles</i> (Eudiomètre de Riban)	212	B. <i>Par le calcul d'après la composition chimique des gaz.</i>	225
		Remarque	226
		<i>Exemples d'analyses</i>	226

CHAPITRE V

ANALYSE ET ESSAI DES MATÉRIAUX RÉFRACTAIRES

<i>Généralités relatives à l'emploi des matériaux réfractaires dans la métallurgie</i>	228	<i>Silice, alumine, peroxyde de fer, chaux, magnésie</i>	243
1° Matériaux acides	228	Précautions à observer	243
2° Matériaux basiques	229	<i>Éléments exceptionnels</i>	244
3° Matériaux neutres	229	Phosphore	244
MATÉRIAUX ACIDES	229	Soufre	244
<i>Analyse mécanique des argiles, terres et sables</i>	229	Manganèse	245
Description de l'appareil de Schulze modifié	231	Acide titanique	245
Mode opératoire	231	Alcalis	245
ANALYSE CHIMIQUE DES MATÉRIAUX RÉFRACTAIRES ACIDES	232	Sulfate de baryte	245
1° Humidité	232	PRODUITS ALUMINEUX	246
2° Perte par calcination, eau combinée	232	Bauxite	246
Remarques I à II	232	Méthode suivie au laboratoire de la Pittsburgh Reduction Company	246
3° <i>Silice, alumine, oxyde de fer, chaux, magnésie</i>	233	Eau combinée	246
<i>Alcalis</i>	235	Silice	246
Principe du procédé	235	Acide titanique	247
Mode opératoire	235	Peroxyde de fer et alumine	247
Remarques I à IV	236	ANALYSE CHIMIQUE DES MATÉRIAUX NEUTRES	248
<i>Éléments exceptionnels</i>	238	Minerai de chrome	248
Remarques I à II	239	Principe de la méthode	248
MATÉRIAUX BASIQUES	241	Mode opératoire	249
<i>Humidité</i>	241	Exemple	250
<i>Perte au feu</i>	242	Remarques I à II	250
Remarques I à III	242	<i>Exemples d'analyses de matériaux réfractaires</i>	250
		Annexes	251
		Graphite de Styrie employé pour la confection des creusets	251
		Essai industriel de carborundum (par M. G. Chesneau)	251

CHAPITRE VI

ANALYSE DES EAUX INDUSTRIELLES

<i>Objet de cette opération</i>	253	<i>Chlore</i>	256
Avant-propos	253	<i>Acide carbonique libre</i>	256
PRISE DE L'ÉCHANTILLON	253	<i>Acide carbonique combiné</i>	256
ANALYSE CHIMIQUE DES EAUX	254	Recherche des azotites	257
<i>Résidu sec</i>	254	Recherche des azotates	257
<i>Résidu fixe</i>	254	Recherche de l'ammoniaque	257
<i>Matières organiques</i>	254	Recherche de l'acide phosphorique	257
Mode opératoire	255	Recherche des carbonates alcalins	258
Remarques I à IV	255	Recherche des sulfures ou de l'hydrogène sulfuré	258
<i>Silice. Oxyde de fer</i>	255	Remarques I à III	258
<i>Chaux. Magnésie</i>	256	EXAMEN DE LA DURETÉ ET ESSAI DES EAUX PAR LE PROCÉDÉ HYDROTIMÉTRIQUE DE BOUTRON ET BOUDET	258
<i>Alcalis</i>	256		
<i>Acide sulfurique</i>	256		

Dureté des eaux. Définition	258	et des sels de chaux et de magnésie	
Appareils et liqueurs nécessaires	259	au moyen de l'hydrotimètre.	262
Données pratiques	259	Tableau d'équivalents en poids de	
Titre de la liqueur de savon	260	1 degré hydrotimétrique pour 1 litre	
Essai des eaux. Mode opératoire	261	d'eau.	263
Remarque	261	<i>Classification des eaux d'après leur</i>	
Détermination de l'acide carbonique		<i>degré hydrotimétrique</i>	264
		Exemple d'analyse d'eau	264

DEUXIÈME PARTIE

ANALYSE DES MINÉRAIS, MÉTAUX, ALLIAGES, SCORIES, ETC.

CHAPITRE PREMIER

ALUMINIUM

MINÉRAIS	265	Évaluation de la teneur d'azote	274
Bauxite.	265	Nota	274
Si O ²	266	Dosage du titane.	274
Ti O ² + Fe ² O ³ + Al ² O ³	266	Dosage du soufre.	274
Ti O ²	267	Remarques I à II.	274
Fe ² O ³	267	<i>Exemples d'analyses d'aluminiums.</i>	273
Al ² O ³	267	Alliages d'aluminium.	276
Eau combinée et matières organiques	267	<i>Alliages de fer</i>	276
<i>Alumine hydratée. Alumine calcinée</i>	267	Ferro-aluminium.	276
H ² O + CO ²	267	Ferro-silico-aluminium	276
Si O ² (dans alumine hydratée)	267	<i>Alliages de cuivre.</i>	276
Si O ² (dans alumine calcinée).	268	Remarques I à IV.	277
Remarque	268	<i>Alliages de nickel.</i>	277
Na O. H	268	<i>Alliages de manganèse</i>	278
FONDANTS.	268	Nota	278
Cryolithe.	268	<i>Alliages de chrome</i>	278
Remarques I à III.	268	<i>Alliages de tungstène</i>	279
<i>Indications générales relatives à la</i>		Nota	279
<i>pureté du métal et à l'action des</i>		<i>Alliages de titane.</i>	279
<i>dissolvants.</i>	269	<i>Alliages de zinc.</i>	279
Action des réactifs. Solubilité de		<i>Composition de quelques alliages spé-</i>	
l'aluminium	269	<i>ciaux et de diverses soudures pour</i>	
ANALYSE DU PRODUIT FINI	270	<i>l'aluminium</i>	280
<i>Dosage de l'aluminium</i>	270	Or de Nurnberg.	280
Dosage de Fe, de Si combiné, Si gra-		Tiers-argent	280
phitoïde et de Ca.	270	Minargent	280
Dosage du silicium graphitoïde	271	Soudures.	280
Remarques I à II.	272	Remarque	280
Dosage du carbone.	272	Méthodes rapides pour l'essai des us-	
Remarques I à II.	273	tensiles en aluminium seul	281
Dosage du sodium	273	Aluminium allié au cuivre	282
Méthode Lawrence Smith modifiée	273	Nota	282
Remarques I à III.	273		

CHAPITRE II

ANTIMOINE

<i>Minerais</i>	283	γ . Procédé volumétrique par le permanganate de potasse	287
Nomenclature	283	Principe	287
ANALYSE DES MINERAIS	283	Titrage du permanganate	287
<i>Stibine</i>	283	Pratique de l'essai	288
1° Voie sèche	283	Dosage volumétrique par l'iode	288
A. Détermination de la proportion de sulfure	283	Dosage volumétrique par le chlorure stanneux	288
Principe	283	Dosage électrolytique de l'antimoine	289
B. Détermination directe de la teneur d'antimoine	284	Analyse rapide du sulfure d'antimoine (d'après M. Terreil)	289
Nota. Essai industriel de précipitation	285	<i>Analyse complète de la stibine</i>	290
Remarque	285	ANALYSE DE L'ANTIMOINE MÉTALLIQUE	291
2° Voie humide	285	Dosage de l'or et de l'argent dans l'antimoine métallique (d'après M. E. Smith)	291
1° Dosage de l'antimoine seul	285	Principe	291
α . Procédé indiqué par M. Carnot	285	Mode opératoire. Première méthode	291
Remarques I à II	286	Deuxième méthode	291
Nota	286	<i>Alliages</i>	291
β . d'après Becker	286		
Nota. I à III	286		

CHAPITRE III

ARGENT

MINERAIS	292	Essais des minerais de la première classe	295
1° Minerais courants et riches	292	Nota	296
2° Minerais relativement rares	292	Marche de l'essai	296
3° Minerais accessoires	292	Essais des minerais de la deuxième classe	296
ESSAIS DES MINERAIS D'ARGENT		Essais des minerais de la troisième classe	296
ET DES PRODUITS ARGENTIFÈRES DIVERS		Exemples	297
PAR LA VOIE SÈCHE	293	Remarques I à IV	297
Principe de la méthode	293	Annexe	297
Concentration	294	<i>Emploi du creuset de fer</i>	297
A. <i>Fusion au creuset de terre</i>	294	Minerais d'argent à 10 kilogrammes d'argent à la tonne et au delà	298
Classification des minerais en vue des essais	294	Minerais de 3 à 10 kilogrammes	298
Première classe	294	Minerais à moins de 3 kilogrammes	298
Deuxième classe	294	Nota	298
Troisième classe	294	B. <i>Scorification</i>	298
Essai préliminaire	294	Objet de cette opération	298
Opérations préliminaires	295	Pratique de l'essai	299
a. Détermination du pouvoir réducteur du tartre	295	Remarques I à III	300
b. Détermination du pouvoir oxydant du nitre	295	Détermination de l'argent dans le plomb d'essai	300
c. Détermination de la quantité d'argent que contient la litharge	295	Remarque	300
		Essais comparatifs par fusion au creuset et par scorification	301

Traitement par fusion au creuset sur 20 grammes (Beringer)	301	PRODUITS INTERMÉDIAIRES ET PRODUITS FINIS, MÉTAL, ALLIAGES, ETC	
Scorification sur 3 grammes	301	Avant-propos	315
Conclusion	301	ESSAIS D'ARGENT PAR LA VOIE SÈCHE . .	316
<i>Coupeellation</i>	301	Alliages : cuivre, argent	316
Principe de l'opération	301	Tableau indiquant les quantités de plomb à ajouter	316
Aspect du bouton	303	Essai préliminaire	317
Aspect de la coupelle	303	Essai définitif	317
Nota	304	Corrections	318
<i>Pertes d'argent par la coupeellation</i> .	304	Table de compensation	318
Étude sur la coupeellation. Première série d'essais	304	Influence des métaux étrangers sur la coupeellation	318
Deuxième série d'essais	305	Remarques I à XVI.	319
Troisième série d'essais	306	Dosage de l'argent dans divers pro- duits métallurgiques	321
Remarques I à II.	307	Essais des lingots d'argent	321
Influence de la température	308	Nota <i>a</i> et <i>b</i>	321
Coupeellation des plombs antimonieux ou cuivreux	308	Dosage de l'argent dans le cuivre . .	321
<i>Correction à faire</i>	309	Dosage de l'argent dans un alliage de plomb et d'étain	322
1° Par les tables	309	Dosage de l'argent dans un alliage de plomb et d'antimoine (plomb dur). .	222
2° Par les essais témoins	309	Triple alliage provenant de la désar- gentation du plomb par le zinc . .	323
<i>a</i> . Coupeellations successives	310	ESSAIS D'ARGENT PAR LA VOIE HUMIDE .	323
<i>b</i> . Coupeellations simultanées	310	Avant-propos	323
3° Traitement des coupelles	310	Procédé de Gay-Lussac par le sel marin	323
Indications pratiques. <i>A. B. C. D.</i> . .	310	Principe	323
Remarque	311	Liqueurs nécessaires	323
Annexe I	311	1° Préparation de la liqueur normale de sel	324
<i>Tolérance admise pour les écarts dans les essais d'argent à l'usine de Przibran</i>	311	Procédé employé à la Monnaie de Paris pour préparer la solution nor- male de sel en partant d'une solu- tion aqueuse saturée de sel	324
Annexe II	311	Vérification du titre	324
<i>Évaluation du poids des boutons d'ar- gent et d'or très petits</i>	311	2° Préparation de la liqueur décime salée	326
Echelle de Plattner	311	3° Préparation de la liqueur décime d'argent	326
Corrélation entre le diamètre et le poids des boutons d'argent	312	Pratique de l'essai	326
Annexe III	312	Premier cas	327
<i>Examen comparatif des coupelles fabriquées de différentes façons au point de vue de l'absorption de l'ar- gent (par M. Guillaume)</i>	312	Exemple	327
ESSAIS DES MINÉRAIS D'ARGENT PAR LA VOIE HUMIDE	313	Deuxième cas	327
Avant-propos	313	<i>Appareils employés</i>	327
Détermination de l'argent seul par voie humide	313	1° Réservoir à chlorure de sodium . .	327
Nota <i>a</i> et <i>b</i>	313	2° Burette de Stas	328
Remarque	314	Éprouvette à liqueur décime de sel et d'argent	328
Détermination de l'argent par la voie mixte	314	Installations diverses	328
Essais en grand par le mercure (d'a- près M. de Launay)	314	Remarques I à III	328
Dosage électrolytique	314	<i>Tables de Gay-Lussac pour éviter les calculs</i>	329
Dosage colorimétrique (évaluation) .	315	Exemple	329
<i>Achat des minerais d'argent</i>	315	Alliages à titre faible	329

Influence des métaux étrangers.	330	Liquueur titrée d'argent	334
Procédé Charpentier par le sulfocyanure d'ammonium.	330	Solution saturée à froid d'alun de fer ammoniacal. Détermination du titre de la liqueur de sulfocyanure.	331
Principe	331	Essai réel.	332
Pratique de l'essai.	331	Remarques I à IX.	332
Préparation des liqueurs titrées.	334	Conclusion	333
Liquueur de sulfocyanure d'ammonium	334		

CHAPITRE IV

ARSENIC

MINÉRAIS	334	de l'argent par le sulfocyanure de potassium	335
Dosage de l'arsenic	334	3 ^o Méthode par distillation	335
1 ^o Par la mixture magnésienne	334	Remarque	337
2 ^o Par précipitation à l'état d'arséniate d'argent et dosage volumétrique		Analyse complète de mispickel	337

CHAPITRE V

BISMUTH

Minerais	339	plexes de bismuth (d'après Frésenius).	340
Nomenclature.	339	MÉTAL ET ALLIAGES.	341
ESSAIS DES MINÉRAIS.		Recherche de l'or et de l'argent dans le bismuth métallique	341
Dosage du bismuth seul. A. Procédé gravimétrique	339	Alliages	342
B. Procédé électrolytique	340	<i>Annexe.</i>	
C. Procédés volumétriques	340	Observations sur le dosage de petites quantités de bismuth dans le métal antifriction.	342
D. Procédé colorimétrique	340		
Analyse complète des minerais com-			

CHAPITRE VI

CADMIUM

Dosage du cadmium	344	Alliages	345
<i>Cadmium métallique</i>	344	α. Dosage à l'état d'oxyde	345
Dosage du zinc.	344	β. Dosage à l'état de sulfure	345
Dosage du plomb.	344	Remarques I à II.	345

CHAPITRE VII

CHROME

Dosage du chrome	346	Dosage volumétrique du chrome	347
A l'état d'oxyde	346	<i>Analyse complète des minerais de chrome.</i>	347
Par le nitrate mercurieux	347	Alliages de chrome.	349
Par l'acétate plombique.	347		

CHAPITRE VIII

COBALT

Dosage du cobalt.	350	1° Cobalt seul en dissolution	353
<i>Analyse des minerais.</i>		α. Gravimétriquement.	353
Dosage du cobalt seul dans les minerais oxydés et hydratés (d'après M. E. Capelle).	350	β. Volumétriquement.	353
Analyse complète de la smaltine, de la cobaltine, etc.	351	γ. Electrolytiquement.	353
1° Dosage de la gangue insoluble, de l'arsenic et du soufre.	351	δ. Colorimétriquement.	354
2° Dosage du cobalt et des métaux qui l'accompagnent.	352	2° En présence du nickel	354
Annexe.	353	α. Méthode par l'azotite de potassium.	354
MÉTHODES DIVERSES POUR LE DOSAGE DU COBALT	353	β. Méthode par le chlorure roséocobaltique	354
Avant propos.	353	γ. Méthode par le cyanure de potassium	355
		δ. Méthode par le xanthate de potasse	355
		Remarque	355

CHAPITRE IX

CUIVRE

Dosage du cuivre.	356	C. Procédés volumétriques.	365
Minerais.	356	1° Procédé par l'iodure de potassium et l'hyposulfite de soude	365
Nomenclature.	356	Principe	365
		Mode opératoire	365
		Liquueur d'hyposulfite.	367
		Détermination du titre de la liquueur d'hyposulfite	367
		Remarques I à III	367
		2° Procédé par le chlorure stanneux.	368
		Principe de la méthode.	368
		Mode opératoire	368
		Liquieurs nécessaires	368
		Nota	369
		Observation. Influence des métaux étrangers	369
		Dosage simultané du cuivre et du fer. Principe	369
		Mode opératoire	370
		Remarques I à II et A à G	370
		D. Procédés colorimétriques.	371
		1° Procédé par le ferrocyanure de potassium.	371
		Principe	371
		Liquieurs nécessaires	371
		Appareils nécessaires.	371
		Pratique de l'essai	371
		Nota	372
		2° Procédé par l'ammoniaque.	372
		Principe	372
		Préparation de la solution	372

Remarques <i>a à c</i>	373	Remarque	390
Dosage de quantités importantes de cuivre par la méthode à l'iodure	373	ANALYSE COMPLÈTE DU CUIVRE EN DOSANT LA PLUPART DES ÉLÉMENTS DANS LA MÊME PRISE D'ÉCHANTILLON (D'APRÈS FRÉSENUS)	391
ANALYSE COMPLÈTE DES MINÉRAIS DE CUIVRE.		Exemples d'analyses de cuivres marchands	393
Avant-propos	375	Exemples d'analyses de cuivres bruts.	394
<i>Analyse d'une pyrite cuivreuse</i>	376	Annexe.	
Marche à suivre	376	<i>Analyse du cuivre industriel par voie électrolytique (d'après M. A. Holdard)</i>	394
Argent et or	376	Avant-propos	394
Nota <i>a et b</i>	377	Appareils d'électrolyse	394
Exemple d'analyse	377	Pratique de l'analyse	395
<i>Analyse du cuivre gris</i>	377	Dosage de l'arsenic et de l'antimoine.	396
Annexe.		Dosage du nickel et du cobalt.	398
Détermination de l'argent et de l'or dans les pyrites de cuivre et le cuivre gris par la voie sèche	380	Dosage de l'argent (par électrolyse)	399
Vente des minerais de cuivre (d'après M. P. Chalon)	380	Dosage du plomb (par électrolyse)	399
Formule d'achat pour minerai de cuivre (<i>Echo des Mines</i>)	381	Dosage du soufre (à l'état de sulfate de baryum)	399
Marché des minerais et mattes de cuivre contenant des métaux précieux.	382	PRODUITS INTERMÉDIAIRES.	
PRODUITS FINIS, PRODUITS INTERMÉDIAIRES ET SOUS-PRODUITS		1° <i>Cuivre de cémentation</i>	400
ANALYSE DU CUIVRE RAFFINÉ OU CUIVRE COMMERCIAL.		Dosage du cuivre. Principe	400
Avant-propos	383	Mode opératoire	400
I. <i>Dosage du cuivre</i>	384	2° <i>Cuivre brut</i>	401
Nota <i>a et b</i>	384	Dosage de l'arsenic par distillation directe	401
II. <i>Dosage du plomb</i>	384	Exemple	402
Nota	384	Nota	402
III. <i>Dosage du bismuth</i>	384	Remarque	402
Nota <i>a et b</i>	385	ALLIAGES.	
IV et V. <i>Dosage de l'antimoine et de l'arsenic</i>	385	<i>Analyse des bronzes et des laitons</i>	402
Remarque	386	Avant-propos. Bronzes	402
VI. <i>Dosage de l'étain</i>	386	Laitons.	402
Nota	386	Nota	403
VII. <i>Dosage de l'argent</i>	386	Marche de l'analyse.	403
Exemple (d'après MM. Beringer)	386	Nota	405
VIII. <i>Dosage de l'or</i>	386	Exemple d'analyse d'un échantillon de mauvais laiton (par M. Philipps)	405
Exemple (d'après MM. Beringer)	387	Remarques I à VII	405
IX. <i>Dosage du platine</i>	387	<i>Analyse des bronzes et des laitons par voie électrolytique (par M. Holdard)</i>	407
X, XI, XII, XIII. <i>Dosage du fer, du nickel, du cobalt et du zinc</i>	387	MATTES ET SCORIES.	
XIV. <i>Dosage du soufre</i> . Principe	387	1° <i>Mattes</i>	409
Mode opératoire	388	Remarque	409
Nota	388	Exemples d'analyses	410
XV et XVI. <i>Dosage du sélénium et du tellure (d'après M. Cabel Whitehead)</i>	388	2° <i>Scories</i> .	
XVII. <i>Dosage du carbone</i>	389	Avant-propos	410
XVIII. <i>Dosage du phosphore</i>	389	Mode opératoire	410
XIX. <i>Dosage de l'oxygène</i>	389	Exemples d'analyses	411
Données théoriques	390	Annexe.	
		<i>Analyse de différentes mattes et des scories correspondantes</i>	412
		A. <i>Mattes</i>	412
		B. <i>Scories</i>	412

CHÂPITRE X

ÉTAIN

<i>Minerais</i>	413	PRODUITS FINIS, PRODUITS INTERMÉ-	
Dosage.	413	DIAIRES, ALLIAGES, SCORIES	
ESSAIS ET ANALYSE DES MINERAIS		ANALYSE DE L'ÉTAIN MARCHAND.	
D'ÉTAIN		Plomb, fer, manganèse, zinc	
1° PAR LA VOIE SÈCHE	413	Arsenic, antimoine, cuivre	
Méthode de Cornouailles pour l'essai		Soufre	
des minerais d'étain	414	Phosphore	
Nota	415	Tungstène, oxyde d'étain	
<i>Minerais contenant de la silice</i>	415	Nota	
Mode opératoire.	416	ALLIAGES.	
<i>Minerais contenant du soufre, de l'ar-</i>		Avant-propos.	
<i>senic et du tungstène</i>	416	Séparation de l'antimoine et de l'étain	
Mode opératoire	416	1° Fusion avec la soude.	
Remarque	417	2° Précipitation de l'antimoine par	
<i>Essai par fusion avec le cyanure de</i>		l'étain	
<i>potassium</i>	417	Séparation de l'antimoine, de l'étain	
Nota	417	et de l'arsenic.	
2° PAR LA VOIE HUMIDE	418	Méthode de M. Clarck.	
Avant-propos.	418	Méthode de M. Carnot	
1° <i>Dosage de l'étain seul dans la cas-</i>		Nota	
<i>sitérite.</i>		PRODUITS INTERMÉDIAIRES ET SCORIES. .	
α. Gravimétriquement.	418	<i>Analyse du Speiss dit « Tête dure ».</i>	
β. Volumétriquement	419	Etain et cuivre.	
Principe	419	Fer.	
Mode opératoire.	419	Cobalt	
Détermination du titre de la liqueur		Nota	
de permanganate.	420	Arsenic.	
Nota	420	Soufre	
Remarques I à II.	420	Exemple d'analyse d'un speiss, dit	
γ. Electrolytiquement.	420	tête dure, par M. Beringer.	
Nota	421	<i>Analyse des laitiers ou scories d'étain.</i>	
ANALYSE COMPLÈTE DES MINERAIS D'ÉTAIN		Avant-propos.	
1° <i>Cassitérite.</i>		Dosage de l'étain seul.	
Avant-propos.	421	Analyse complète.	
<i>Première méthode. (A.) Principe.</i>	421	Acide tungstique et silice.	
Mode opératoire	421	Fe ² O ³ + Al ³ O ³	
<i>Deuxième méthode. (B.) Principe</i>	421	Oxydes de zinc et de manganèse . .	
Mode opératoire	421	CaO et MgO	
Acide tungstique	422	Soude et potasse	
Gangue et oxyde stannique	422	Exemple d'analyse par M. Beringer.	
Cuivre	422	Annexe I.	
Oxyde ferrique	422	DOSAGE DE L'ÉTAIN DANS LE FER-BLANC.	
Silice, etc.	422	Principe	
Acide titanique.	422	Mode opératoire	
Soufre	422	Nota <i>a</i> et <i>b</i>	
Arsenic.	423	Annexe II.	
Exemple d'analyse d'un étain noir		ANALYSE DE QUELQUES PRODUITS SPÉ-	
impur	423	CIAUX.	
2° <i>Étain sulfuré, ou stannique</i>	423	<i>Phosphure et arséniure d'étain</i> . . .	
<i>Marché des minerais d'étain</i>	424	Avant-propos.	

Analyse du phosphore d'étain.	435	Analyse de l'arséniure d'étain.	437
Première méthode (par oxydation).	436	Première méthode	437
Exemple	436	Deuxième méthode, par précipitation de l'arsenic.	437
Deuxième méthode (par séparation du phosphore)	436	Nota.	437

CHAPITRE XI

FER, ACIER ET FONTE

Dosage du fer	438	2 ^o Dosage du peroxyde de fer (Fe ² O ³).	454
<i>Minerais.</i>		Remarques I à III	454
Dénomination des principaux mine- rais de fer	439	<i>Dosage du fer dans les minerais in- complètement attaquables par l'a- cide chlorhydrique</i>	455
ANALYSE DES MINERAIS		<i>Dosage du fer dans les minerais de manganèse</i>	455
Avant-propos.	439	<i>Dosage du fer dans les minerais de chrome.</i>	455
DOSAGE DU FER. CONSIDÉRATIONS GÉNÉ- RALES.	440	DOSAGE DU MANGANÈSE	455
Procédés gravimétriques	440	Considérations générales	455
Procédés électrolytiques. Principe	440	Méthode volumétrique	456
Mode opératoire (d'après M. Malpian).	440	Principe	456
Remarques I à III	441	Mode opératoire	456
Procédés volumétriques	441	Détermination du titre	456
Méthode par le permanganate de po- tasse.		DOSAGE DU CHROME.	457
Principe	441	DOSAGE DU TUNGSTÈNE.	458
Mode opératoire	442	Dosage du résidu siliceux insoluble	458
Liquœurs nécessaires	443	DOSAGE DE LA SILICE.	459
Détermination du titre de la liqueur.	443	Principe	459
Appareils employés.	443	Mode opératoire A, en opérant sur le résidu siliceux	459
Remarques I à VIII.	443	B, en opérant sur le minerai même	460
Méthode par le chlorure stanneux.		Remarques I à III	460
Principe	447	DOSAGE DU SOUFRE.	
Mode opératoire	448	Avant-propos.	460
Liquœurs nécessaires. — Chlorure stanneux.	449	Principe	461
Détermination du titre de la liqueur de chlorure stanneux.	449	A. <i>Attaque des minerais par l'eau régale</i>	461
Conservation de la liqueur de chlo- rure stanneux	450	Remarques I à II.	461
Tableau montrant les variations du titre de la liqueur stanneuse	450	B. <i>Grillage des minerais en présence du carbonate de soude</i>	462
Conservation de la liqueur dans une atmosphère d'acide carbonique	452	Principe	462
Appareils employés.	452	Mode opératoire	462
Remarques I à III	453	Remarques I à V.	463
Dosage colorimétrique	453	<i>Dosage du soufre dans les résidus de pyrites grillées</i>	464
Principe	453	Nota : a et b	464
Mode opératoire	454	DOSAGE DU PHOSPHORE ET DE L'ARSENIC.	
Remarque	454	I. <i>Phosphore</i>	464
<i>Détermination de l'état d'oxydation du fer</i>	454	Dosage du phosphore dans les mine- rais exempts d'arsenic	465
1 ^o Dosage du protoxyde de fer (FeO).	454	Principe	465
		A. Matières contenant moins de 2 p. 100 de phosphore. Mode opératoire.	465

Dissolution	465	<i>Dosage du phosphore et de l'arsenic.</i>	481
Remarques I à III	466	<i>Dosage du cuivre et du plomb.</i>	482
B et C. Minerais contenant plus de 2 p. 100 de phosphore	467	Remarques I à II	482
<i>Dosage de l'arsenic.</i>	467	Exemples d'analyses	483
Principe	467	<i>Dosage de petites quantités de plomb, cuivre, zinc, dans les minerais de fer.</i>	483
Mode opératoire	468	DOSAGE DES ÉLÉMENTS RARES OU D'IMPOR- TANCE SECONDAIRE	485
DOSAGE DU CUIVRE	468	<i>Dosage de l'antimoine.</i> Principe	485
ANALYSE COMPLÈTE DES MINÉRAIS DE FER		<i>Dosage du vanadium.</i>	486
Avant-propos	468	<i>Dosage du titane.</i>	486
Essai qualitatif préalable	468	En l'absence du phosphore	486
<i>Détermination de l'humidité ou eau hygroscopique.</i>	468	En présence du phosphore	487
Analyse complète	469	<i>Dosage du nickel et du cobalt.</i>	488
ANALYSE COMPLÈTE DES MINÉRAIS PURS.		<i>Dosage du chrome.</i>	488
A. <i>Perte ou gain par calcination à l'air ou par grillage.</i> Principe	470	<i>Dosage des alcalis.</i>	488
Mode opératoire	470	MINÉRAIS FLUORIFÈRES.	
Remarques I à V	471	Dosage du fluor (par le procédé de M. Carnot) :	
B. <i>Dosage du fer.</i>	472	Principe du procédé	488
C. <i>Dosage du résidu insoluble et de la silice, de l'alumine, du manga- nèse, de la chaux, de la magnésie, du soufre, du phosphore.</i>	472	Mode opératoire	489
Mode opératoire	472	Dosage de la silice	490
Traitement de la liqueur filtrée	473	Interprétation des résultats	491
Dosage du manganèse	473	<i>Marché des minerais de fer et de manganèse.</i>	
Dosage de l'alumine. Principe	474	Conditions de vente	491
Mode opératoire	474	Exemple	491
Remarque	474	L'échantillonnage et analyse	491
Dosage de la chaux et de la magnésie.		Remarques I à II	492
Principe	475	ANALYSE DES FONDANTS	
Chaux	475	Remarque	492
A. Gravimétriquement	475	PRODUITS INTERMÉDIAIRES ET PRODUITS FINIS	
B. Volumétriquement	475	Avant-propos	492
Magnésie	476	I. DOSAGE DU FER	493
Remarques I. A et B	476	II. DOSAGE DU CARBONE.	
Dosage du soufre	477	Avant-propos	493
Dosage du phosphore	477	1 ^o <i>Dosage du carbone total.</i>	494
Remarques générales	477	A. <i>Dosage du carbone par la méthode et au moyen de l'appareil de Wi- borgh modifiés.</i>	495
Exemples d'analyses	478	Principe	495
ANALYSE DES MINÉRAIS IMPURS	479	Mode opératoire	496
<i>Perte par grillage.</i>	479	Liquéurs nécessaires	496
<i>Résidu siliceux et silice.</i>	479	Description de l'appareil	496
Remarque	479	Marche de l'opération	498
<i>Dosage du fer.</i>	479	Remarques I à VIII	500
<i>Dosage de l'alumine, chaux, magné- sie, soufre.</i>	479	B. <i>Détermination approximative de la teneur de carbone.</i>	501
<i>Dosage de la baryte et du manga- nèse.</i>	479	Principe	501
<i>Dosage du zinc, du nickel et du co- ball.</i>	480		
Nota	481		

Mode opératoire.	502	2° Procédé volumétrique	520
Remarque	502	3° Procédé gravimétrique	520
2° Dosage du carbone graphitique	502	1° Procédé colorimétrique.	
Principe	502	Principe du procédé	520
Mode opératoire	502	Mode opératoire	521
Remarques I à VI.	503	Préparation du papier imbibé d'acé- tate de plomb	521
3° Dosage du carbone combiné.	503	Observation	522
Procédé colorimétrique d'Eggertz	503	2° Procédé volumétrique (Rollet-Cam- predon).	
Principe	503	Description du procédé. Principes.	523
Mode opératoire	504	Description de l'appareil	524
Exemple	504	Observation	528
Remarques I à X	506	Mode opératoire	528
Annexe.	508	Nota	529
Appréciation de la teneur de car- bone par la méthode des tou- choux	508	Préparation des liqueurs : 1° liqueur d'acétate de zinc	529
Principe	508	2° Liqueur titrée d'iode.	530
Mode opératoire.	509	3° Liqueur d'amidon	530
III. DOSAGE DU MANGANÈSE	509	4° Liqueur titrée d'hyposulfite de soude	530
Avant-propos.	509	Observation.	530
A. Procédés gravimétriques	510	Détermination du titre de la liqueur d'hyposulfite	531
a. Fers et aciers doux peu manga- nésés.	510	Conservation des liqueurs.	533
Nota	510	Nota I et II.	533
b. Aciers et fontes ordinaires	510	Remarque	533
Nota	510	Examen critique du procédé	534
c. Fontes manganésées, spiegels, fer- romanganésés	510	Composition des échantillons soumis aux essais comparatifs	534
d. Silico-spiegel.	511	Teneurs de soufre obtenues dans les essais comparatifs.	536
B. Procédés volumétriques.	511	Observations diverses	536
Fers, aciers, fontes, spiegel, ferro- manganèse, silico-spiegel	511	A. Discussion des résultats.	536
Remarques I à V.	511	B. Examen des résidus de l'attaque	537
Essais de titrage	512	Conclusion	538
1° En l'absence du fer.	513	3° Procédé gravimétrique.	
2° En présence du fer.	513	Principe	538
Nota	513	Mode opératoire	538
Essais en l'absence du fer	514	Conclusion et remarques générales	540
Essais en présence du fer.	514	V et VI. PHOSPHORE ET ARSENIC.	
Conclusions tirées de ces deux séries d'expériences.	515	Division du sujet	540
C. Procédés colorimétriques	516	Avant-propos.	540
Avant-propos.	516	A. Dosage du phosphore en l'absence de l'arsenic ou en présence de pe- tites quantités d'arsenic	541
Procédé L. Schneider, Oxydation du Mn par le tétr oxyde de bismuth.	517	2° Procédés gravimétriques par le phosphomolybdate d'ammoniaque.	
Principe	517	Principe	541
Mode opératoire	517	a. Fers et aciers pauvres en silicium.	541
1° Colorimétriquement	517	Nota	542
2° Volumétriquement.	518	b. Fers et aciers siliceux ou graphi- tiques. Fontes ordinaire, grises ou blanches. Fontes spéciales, manga- nésées, etc	542
Remarque	518	Nota	543
<i>Remarques générales relatives au do- sage du manganèse dans les pro- duits sidérurgiques I à II</i>	<i>518</i>		
IV. DOSAGE DU SOUFRE.			
Avant-propos.	230		
1° Procédé colorimétrique.	520		

b. Procédé de M. Carnot par double précipitation	543	Conclusion	558
2° Procédés gravimétriques mixtes par précipitations successives avec la liqueur molybdique et la mixture magnésienne.	543	Annexe.	559
Nota : a, b, c.	544	<i>Dosage du phosphore (méthode du Comité international pour l'élaboration des méthodes types d'analyses du fer et de l'acier).</i>	559
3° Procédés volumétriques par le phosphomolybdate.		Réactifs nécessaires.	559
a. Au moyen du permanganate de potasse	544	Mode opératoire	559
Principe	544	Remarques I à IV.	560
Mode opératoire	544	Nota	560
Détermination du titre de la liqueur de permanganate	545	VII. DOSAGE DU SILICIUM.	
Remarques I à II. Nota	545	Avant-propos	560
b. Alcalimétriquement (procédé très rapide employé au laboratoire de Pittsburgh).	546	1° Fontes grises.	
Principe de la méthode.	546	α. Par l'acide chlorhydrique.	561
Mode opératoire	546	Nota	561
Détermination du titre de l'acide azotique	547	β. Par les acides azotique et sulfurique.	561
Observation importante.	547	Nota	562
4° Procédés densimétriques	548	2° Fontes blanches ordinaires et manganésées, spiegels, ferro-manganèse	562
A. Dosage densimétrique direct (décrit par E. Metz).	548	3° Aciers et fers.	
Principe	548	γ. Par le mélange azoto-sulfurique.	562
Remarque	549	Nota	562
Dosage densimétrique indirect (indiqué par Eggertz).	549	δ. Par l'acide sulfurique étendu.	562
Principe	549	4° Alliages de fer et de silicium ou de fer, manganèse et silicium.	563
Mode opératoire, d'après Von Jüptner	549	Dosage du silicium dans les ferro-siliciums riches, les silico-manganèses, etc.	563
B. <i>Dosage du phosphore en présence de l'arsenic et dosage simultané de l'arsenic (procédé Pattinson modifié par L. Campredon).</i>		5° Produits spéciaux.	
Avant-propos.	550	a. Acier au titane	564
Principe de la méthode	550	b. Acier au tungstène	565
Mode opératoire	551	c. Dans le ferrochrome	565
Dosage du phosphore	552	6° <i>Dosage très rapide du silicium dans les fontes</i>	565
Remarques I à II.	552	Remarques générales	566
Dosage de l'arsenic	553	I. Méthodes diverses.	566
Remarques I à V.	554	a. Volatilisation du silicium par un courant de chlore sec	566
Dosage du phosphore et de l'arsenic dans les fontes et les minerais	556	b. Volatilisation du fer par un courant de gaz chlorhydrique.	567
Remarques I à III.	556	II. Vérification de la pureté de la silice.	567
Annexes	557	Nota	567
Dosage de l'arsenic seul par distillation directe (d'après M. Stead).	557	VIII. DOSAGE DU CUIVRE.	
Dosage de l'arsenic seul, à l'état d'arséniate de bismuth (d'après M. Carnot).	557	Avant-propos	567
Remarques générales.	558	Principe	567
I. <i>Dosage du phosphore dans les fontes et aciers titanifères (Pattinson).</i>	558	Mode opératoire	567
II. <i>Dosage du phosphore dans les ferrochromes</i>	558	Influence des conditions dans lesquelles on effectue le titrage	568
		1° Volume de la liqueur	569
		2° Influence de la quantité de cuivre	569
		3° Influence des sels ammoniacaux	569
		4° Influence du carbonate de soude	569
		5° Influence de l'acide acétique	570
		6° Influence de l'iodure de potassium	570
		7° Influence de l'amidon	570

8° Influence du séjour à l'air de la liqueur additionnée d'iode de potassium	570	XIII ET XIV. DOSAGE DU NICKEL ET DU COBALT.	
9° Influence de la rapidité du titrage	571	Avant-propos	582
Conclusion	571	1° <i>Procédés gravimétriques. Méthode indiquée par M. Arnold.</i>	
Vérifications de la méthode	571	Principe	582
Dosages de contrôle. Tableau des résultats obtenus	571	Mode opératoire	583
Exemple de concordance	572	Redissolution du précipité	583
Remarques à II	572	Évaporation à faible volume	583
IX ET X ANTIMOINE ET ÉTAÏN	572	Nota	583
XI DOSAGE DE L'ALUMINIUM.		Précipitation finale	583
Avant-propos	573	Remarque	583
1° <i>Produits spéciaux</i>	573	Méthode indiquée par M. Carnot.	584
Principe	573	2° <i>Procédé volumétrique.</i>	
Mode opératoire	573	Méthode de Moore décrite par M. Goutal au Congrès international de chimie appliquée tenu à Paris en 1896.	
Remarque	574	Principe de la méthode	584
2° <i>Produits sidérurgiques ordinaires renfermant de très faibles quantités d'aluminium</i>	575	Mode opératoire	584
A. <i>Procédé Arnold</i>	575	Titrage de la solution de cyanure	586
B. <i>Procédé Carnot. Précipitation du phosphate d'alumine après réduction du sel de fer.</i>	575	Préparation du ferrocyanure et fixation de la correction	586
C. <i>Dosage de l'aluminium après séparation du fer par l'électrolyse</i>	576	Remarque	586
D. <i>Dosage de l'aluminium après séparation de la majeure partie du fer par l'éther</i>	576	3° <i>Procédé électrolytique</i>	587
Nota	576	Remarque	587
Description de l'appareil	577	Annexe	587
Mode opératoire	577	<i>Dosage du nickel dans les fontes, les aciers et les fers (par M. Périllon)</i>	587
Application de la méthode de Rothe au dosage de petites quantités d'aluminium (d'après Ledebur).	578	XV DOSAGE DU TUNGSTÈNE.	
XII. DOSAGE DU CHROME	578	Avant-propos	588
Avant-propos	578	A. <i>Analyse du ferrotungstène.</i>	
Recherche qualitative	579	Dosage de P, S. et Si	589
Nota	579	Dosage de W.	589
<i>Procédé gravimétrique</i>	579	Dosage rapide du tungstène dans le ferrotungstène	590
<i>Procédés volumétriques</i>	579	B. <i>Dosage du tungstène dans les aciers au tungstène</i>	590
Dosage du chrome dans les aciers chromés (méthode de Stead).		Nota	590
Principe	579	Annexe.	
Mode opératoire	580	<i>Séparation du tungstène et du titane (E. Defacqz)</i>	591
Remarque	580	Manière d'opérer	591
<i>Dosage du chrome dans les ferrochromes et analyse complète du ferrochrome</i>	580	XVI. DOSAGE DU MOLYBDÈNE.	
1° Carbone	580	Avant-propos	592
2° Soufre	581	Dosage du molybdène dans les aciers.	592
3° Chrome	581	Nota	592
4° Fer, manganèse, silicium	581	Dosage du molybdène dans le ferromolybdène	593
5° Phosphore	581	XVII. DOSAGE DU TITANE.	
Remarque	582	Avant-propos	594
		Dosage du titane dans les aciers.	594
		Dosage du titane dans le ferrotitane.	594
		Dosage du phosphore dans le ferrotitane	594
		XVIII. DOSAGE DU VANADIUM.	
		Avant-propos	595

<i>Dosage du vanadium dans les aciers.</i>	596	parer le dosage des divers éléments dans les fontes et les aciers	609
<i>Ferrovandium.</i>	599		
<i>Cuprovandium.</i>	600		
<i>Aluminovanadium.</i>	600		
<i>Minerai de fer vanadifère.</i>	600		
<i>Séparation du fer par l'éther.</i>	601		
SOUS-PRODUITS			
LAI TIERS ET SCORIES.			
XIX. DOSAGE DES OXYDES DE FER COMBINÉS, — DES OXYDES DE FER INTERPOSÉS, — DES SCORIES ET LAITIERS INTERPOSÉS.		Avant-propos.	613
A. <i>Oxydes de fer combinés.</i>	601	Méthodes analytiques.	614
B. <i>Oxydes de fer, scories et laitiers interposés.</i>	601	Analyse des laitiers et scories.	614
Dosage des oxydes de fer combinés.	602	A. <i>Laitiers de hauts fourneaux. Méthode générale.</i>	615
Remarque.	602	Dosage de silice, alumine, chaux, magnésie.	615
Dosage des oxydes totaux combinés et interposés et des laitiers et scories interposés, a. Par voie sèche.		Nota.	616
b. Par la voie humide. (Procédé Eggertz à peu près exact suivant Ledebur).	602	Soufre.	616
XX ET XXI. DOSAGE DU CALCIUM ET DU MAGNÉSIUM.	603	Manganèse.	616
Dosage du calcium et du magnésium totaux. — a. Par la voie sèche.	603	Fer.	616
b. Par la voie humide.	603	Phosphore.	616
XXII. DOSAGE DES MÉTAUX ALCALINS.	604	Perte par grillage.	616
XXIII. DOSAGE DE L'AZOTE.	604	Chaux libre.	616
Nota.	604	B. <i>Laitier de four Martin acide.</i>	617
Remarque.	605	D. <i>Scories de réchauffage.</i>	617
XXIV. DOSAGE DU BORE.	605	E. <i>Scories de puddlage.</i>	617
Analyse. Dosage du bore.	605	F. <i>Battitures de laminoirs.</i>	617
XXV ET XXVI. RECHERCHE DE L'ARGENT ET DE L'OR DANS LE FER.	605	G. <i>Laitiers de Bessemer acide.</i>	617
Annexe I.		C. <i>Laitiers des fours Martin-Siemens et des convertisseurs à sole basique.</i>	617
<i>Examen des produits commerciaux. Marche de l'analyse des produits sidérurgiques.</i>	606	Fer et manganèse.	618
Annexe II.		Nota.	618
<i>Exemples d'analyse des produits sidérurgiques.</i>		Annexe.	
Produits sidérurgiques divers (par M. Arnold).	607	<i>Dosage de l'acide phosphorique total dans les scories de déphosphoration.</i>	
Fonte grise Bessemer.	608	Méthode préconisée par le Comité consultatif des stations agronomiques (1897).	618
Fonte basique et acier provenant de son traitement au convertisseur Thomas.	608	1° Gravimétriquement.	619
Spiegel employé en Amérique.	608	2° Titrimétriquement. Principe.	619
Echantillons divers (par M. Juptner de Jonstorff).		Liquieurs et réactifs nécessaires.	620
Fontes blanches de la Société anonyme de Judenbourg (L. Schneider).	609	1° Solution titrée d'acide phosphorique.	620
Aciers divers (par L. Campredon).	609	2° Solution d'acétate de soude.	620
Annexe.	609	3° Solution d'urane.	620
Emploi des sels cuivriques pour pré-		4° Ferrocyanure de potassium.	620
		Détermination du titre de la liqueur d'urane.	620
		Correction.	620
		Calcul du titre.	621
		Pratique de l'essai.	621
		Remarque.	621
		<i>Exemples d'analyses.</i>	621
		Laitiers de haut fourneau.	621
		Nota.	622
		Scories basiques de Hørde (Mathesius).	622
		Laitier Bessemer acide (Arnold).	622

PYRITES DE FER			Procédé Nahnsen (modifié par l'auteur)	628
Avant-propos	622		D. <i>Dosage de l'arsenic</i>	628
A. <i>Dosage du soufre</i>	623		Nota	629
1 ^o Méthode Frésenius	623		Remarque	629
Principe	623		ANALYSE COMPLÈTE DES PYRITES	630
Mode opératoire	624		<i>Recherche de l'or et de l'argent</i> .	
2 ^o Méthode par fusion avec le peroxyde de sodium	624		1 ^o Par voie sèche	632
3 ^o Méthode de Lunge	625		2 ^o Par voie humide	632
Principe	625		Remarque	633
Mode opératoire	625		Exemple d'analyse	633
Remarque. Méthodes rapides A. et B.	626		PYRITES GRILLÉES OU RÉSIDUS DE PYRITES	633
Observations sur le dosage du soufre dans les pyrites et les blendes (W. Noaillon)	627		Fer	633
B. <i>Dosage de la gangue</i>	628		Résidu siliceux insoluble, soufre	633
Nota	628		Phosphore, arsenic	633
C. <i>Dosage du cuivre</i>	628		Cuivre	634
			Exemple d'analyse	634

CHAPITRE XII

MANGANÈSE

Nomenclature	635	Détermination directe du titre	642
Dosage du manganèse	635	Remarques I à VII	643
Considérations générales	635	Analyse complète des minerais manganésifères et des minerais de manganèse	644
Méthode gravimétrique	635	Dosage du manganèse existant sous les deux états d'oxydation	646
Remarques I à V	638	Dosage du bioxyde de manganèse, méthode (Will-Fresenius)	649
Méthode volumétrique	639		
Principe	639		
Mode opératoire	640		
Liqueurs titrés	640		

CHAPITRE XIII

MERCURE

Dosage du mercure	650	Dosage électrolytique du mercure dans les minerais	654
Minerais	650	B. <i>Analyse complète du cinabre</i>	655
Nota	650	a. Dosage du soufre	655
ESSAIS ET ANALYSE DES MINERAIS :		b. Dosage de la gangue	655
1 ^o VOIE SÈCHE	650	c. Dosage du mercure	655
A. <i>Essai approximatif en grand</i>	651	d. Dosage du fer et du cuivre	655
B. <i>Essai dans un tube de verre</i>	651	e. Dosage de l'arsenic	656
Principe	651	f. Matières bitumineuses,	656
Mode opératoire	651	Exemple d'analyse (Klaproth)	656
C. <i>Essai par la lame d'or (Méthode Eschka)</i> ,	652	EXAMEN DU MERCURE MÉTALLIQUE.	
Principe	652	<i>Essai qualitatif</i>	656
Mode opératoire	652	Nota	656
Nota	653	<i>Essai quantitatif</i>	656
2 ^o PAR LA VOIE HUMIDE.		Annexes.	
A. <i>Dosage du mercure seul</i>	653	I. <i>Séparation de l'or, du platine et du mercure (d'après M. Taruci)</i>	658
a. Gravimétriquement	654	II. <i>Méthode électrolytique rapide pour doser le mercure dans le cinabre riche</i>	658
b. Volumétriquement	654		
Nota	654		
c. Electrolytiquement	654		

CHAPITRE XIV

NICKEL

Minerais	659	f. <i>Dosage du silicium</i>	666
Nomenclature	659	g. <i>Dosage de l'arsenic</i>	667
Dosage du nickel	659	h. <i>Dosage du soufre</i>	667
ESSAIS ET ANALYSE DES MINÉRAIS DE NICKEL.		i. <i>Dosage du carbone combiné. Principe</i>	667
<i>Dosage du nickel seul</i>	660	Mode opératoire	667
a. Gravimétriquement	660	<i>Dosage du graphite</i>	667
b. Volumétriquement	660	<i>Dosage du nickel et du cobalt</i>	668
Remarques I à II.	661	Nota	668
c. Electrolytiquement	661	Remarque	668
Remarque	662	Annexe	668
ANALYSE COMPLÈTE DES MINÉRAIS DE NICKEL.		<i>Analyse du nickel pur ou laminé du commerce</i>	668
Avant-propos	662	PRODUITS INTERMÉDIAIRES.	
1° <i>Nickéline ou Kupfernickel</i>	662	<i>Mattes</i>	669
Nota	663	Marché des matières contenant du nickel	670
Dosage de l'arsenic	663	ALLIAGES	670
Dosage du soufre	663	Avant-propos	670
2° <i>Garniérite</i>	663	1° Alliage monétaire	670
Avant-propos	663	Exemple d'analyse	671
Marche de l'analyse	663	2° Maillechort	671
Exemples d'analyses (d'après M. Ja-gnaux)	664	Dosage du zinc par cémentation (d'après M. Riche)	671
NICKEL MÉTALLIQUE		Mode opératoire	671
Avant-propos	664	Dosage du cuivre et du nickel	672
a. <i>Dosage du cuivre</i>	665	Annexe.	
b. <i>Dosage du zinc</i>	665	<i>Méthode pour l'analyse d'une fonte de nickel par M. J. Albrahary</i>	672
c. <i>Dosage du plomb</i>	665	Analyse quantitative	672
Nota a et b	666	Annexe II.	
d. <i>Dosage du manganèse</i>	666	<i>Analyse des mattes de nickel-cuivre par M. Titus Ulke</i>	674
e. <i>Dosage du fer</i>	666		

CHAPITRE XV

OR

Minerais	675	ESSAIS ET ANALYSE DES MINÉRAIS D'OR	
Nomenclature. Composition	675	1° PAR LA VOIE SÈCHE	
Or natif et minerais	675	Avant-propos	677
Composition de l'or natif de diverses provenances	676	1° <i>Concentration</i>	678
Dosage de l'or	676	a. <i>Par fusion au creuset. Principe</i>	678
<i>Essais préliminaires et approxima-tifs</i>	676	Fondants et réactifs nécessaires	678
A. Par le lavage à la batée	676	Indications générales	678
B. Par amalgamation	676	Essai préliminaire	678
C. Par dissolution et amalgamation	677	Mode opératoire	679
D. Par dissolution et précipitation	677	Grillage	680
Nota	677	Remarque	680

muns. de l'argent, de l'or, du platine et de l'iridium	703	Dosage	707
Principe	703	Essai des alliages de palladium par la voie sèche (d'après M. Riche).	707
Mode opératoire	703	Argent et palladium	707
Remarque	704	Or et palladium	707
IRIDIUM	704	Argent, or, palladium	707
Préparation	704	Exemple	707
Nota	705	RHODIUM	708
OSMIUM	705	Extraction de la mine du platine (pro-cédé Deville et Debray).	708
Fabrication	705	Dosage	708
Osmiure d'iridium	705	RUTHÉNIUM	708
Dosage de l'osmium	705	Extraction : 1° d'après Claus	708
Analyse de l'osmiure d'iridium (Deville et Debray).	706	— 2° d'après Deville et Debray	709
Remarque	706	Dosage et séparation	709
PALLADIUM	706		
Fabrication	706		

CHAPITRE XVII

PLOMB

<i>Minerais</i>	710	1° Traitement par l'acide nitrique.	718
Nomenclature	710	2° Traitement par l'acide chlorhydrique	718
Dosage du plomb	711	Nota	718
ESSAIS ET ANALYSE DES MINÉRAIS DE PLOMB		3° Traitement par l'acide iodhydrique (suivant les indications du professeur Rud. Benedikt)	719
1° PAR LA VOIE SÈCHE.		Remarque	719
Avant-propos	711	α. Gravimétriquement	719
<i>Essai des minerais de la première catégorie</i>	711	1° Sous forme de plomb métallique.	719
A. Essai au creuset de terre : principe	711	Remarque	719
B. Essai au creuset de fer	712	2° Sous forme de sulfate	720
Remarque	713	Nota	720
Essai de la pyromorphite (ou plomb phosphaté)	713	β. Electrolytiquement	720
Méthode d'essai par le carbonate de potassium (suivie dans le Hartz supérieur)	713	Nota	720
Nota	714	γ. Volumétriquement	720
<i>Essai des minerais de la seconde catégorie</i>	714	δ. Colorimétriquement	721
Observations diverses relatives aux essais par la voie sèche	715	<i>Annexe.</i>	
Essais des galènes au creuset de fer	715	Dosage du plomb dans la galène et le sulfate plombique par dissolution de ces minerais au moyen de l'acide iodhydrique.	721
Nota	716	Principe	721
<i>Valeur des résultats fournis par la voie sèche.</i>	716	Mode opératoire : 1° Pour la galène.	721
Exemple (d'après M. Beringer)	716	2° Pour le sulfate plombique	722
<i>Essais comparatifs sur un même minéral de plomb</i>	716	<i>Analyse complète des minerais de plomb.</i>	
Remarque	717	Avant-propos	723
2° PAR LA VOIE HUMIDE.		Sulfures de Pb ou galènes	723
A. <i>Dosage du plomb</i>	718	Nota	723
Mise en dissolution ou séparation du plomb	718	Carbonates et oxydes	725
		Sulfates de plomb	725
		Galène contenant du sulfure d'antimoine	725
		Galène contenant de l'étain	725

Galène contenant des composés du cuivre	726	Marche de l'analyse	734
Remarque	726	Remarque	735
Galène contenant du zinc en quantité importante	727	Exemple d'analyse du métal Babbit (par M. Philips)	735
Exemple d'analyse (par M. Guillaume)	727	Annexe	735
Nota	727	Dosage électrolytique de l'antimoine dans les plombs durs	735
<i>Marché des minerais de plomb et du plomb d'œuvre.</i>		SCORIES.	
Minerais. Formule de Stolberg	728	1° Essai par la voie sèche	735
Formules de Bleiberg	728	2° Essai par la voie humide	736
Lingots de plomb argentifère	729	Exemple d'analyse d'après (M. Jagnaux)	736
		Remarque	736
ANALYSE DES PLOMBS MARCHANDS ET PLOMBS D'ŒUVRE		PRODUITS INDUSTRIELS.	
Avant-propos	729	1° <i>Litharge</i>	737
Marche de l'analyse	729	a. Détermination de la teneur réelle de plomb	737
Nota	730	Nota	737
Remarques I à II	730	b. Détermination de la teneur d'argent	737
Exemples d'analyses	731	Conclusion	737
1° <i>Plombs affinés (M. Jagnaux)</i>	731	Nota. Recherche qualitative du peroxyde de plomb dans la litharge	737
2° <i>Plombs d'œuvre par (M. Guillaume)</i>	731	2° <i>Minium</i>	738
3° <i>Plomb brut très impur importé du Mexique (M. Guillaume)</i>	731	1° Dosage de l'humidité	738
PLOMBS SPÉCIAUX ET ALLIAGES.		2° Résidu insoluble	738
Avant-propos	731	3° Dosage du plomb total	738
A. <i>Analyse des plombs durs et des caractères d'imprimerie</i>	732	Dosage du peroxyde de plomb	738
Première expérience	732	Mode opératoire	738
Deuxième expérience	732	Exemple	738
Nota	733	Remarque	739
Remarque	733	Exemple d'analyse (d'après M. Jagnaux)	739
B. <i>Analyse du plomb de chasse</i>	733	Annexe	739
C. <i>Soudure des plombiers et des ferblantiers</i>	734	Conditions imposées par la Compagnie de l'Est des chemins de fer français pour la <i>fourniture du minium</i>	739
D. <i>Métaux antifriction, contenant ou pouvant contenir de l'étain, de l'antimoine, du plomb et du cuivre</i>	734		

CHAPITRE XVIII

ZINC

<i>Minerais</i>	741	γ. Volumétriquement	743
Nomenclature	741	a. Procédé par le sulfure de sodium (procédé Schaffner modifié)	743
Dosage du zinc	741	Principe	743
		Mode opératoire	744
ESSAIS ET ANALYSE DES MINERAIS DE ZINC		a. Blendes	744
Dosage isolé des principaux éléments.		b. Calamines	744
<i>Dosage du zinc</i>	742	Nota	744
α. Gravimétriquement	742	Titrage du zinc	745
Nota	742	Liqueur de sulfure de sodium	745
β. Electrolytiquement (d'après M. Halphen)	742	Détermination du titre de la liqueur de sulfure de sodium	745
		Nota	746
		Remarques I à V	746

<i>b.</i> Procédé par le ferrocyanure potassique (procédé Galetti-Fahlberg modifié)	747	1° Blende crue	758
Principe	747	2° Blende grillée	759
Solutions à employer	748	3° Calamine calcinée	759
Détermination du rapport volumétrique du ferrocyanure potassique et du chlorure zincique	748	<i>Marché des minerais de zinc</i>	760
Mode opératoire	748		
Calcul du résultat	750	EXAMEN DU ZINC COMMERCIAL	
Essais comparatifs effectués par le procédé au sulfure de sodium et le procédé au ferrocyanure de potassium	750	Dosage du plomb, du cadmium, de l'étain et du cuivre	760
Conclusion	751	Dosage du fer : α . Volumétriquement	761
<i>B. Dosage du plomb.</i>	751	Nota	762
1° Par la voie sèche. Principe	751	β . Gravimétriquement	762
Mode opératoire	751	Recherche de l'arsenic et de l'antimoine : Première méthode	762
Nota	752	Deuxième méthode	762
2° Par la voie humide	752	Exemples d'analyse (par MM. Prost et Hassreidter)	763
<i>C. Dosage de l'argent</i>	752	Remarques I à II	763
Nota	752	Exemple d'analyse d'un zinc de refonte employé pour la désargentation (M. Guillaume)	764
<i>D. Dosage de l'or.</i>	753	ALLIAGES	764
<i>E. Dosage du soufre</i>	753	PRODUITS INTERMÉDIAIRES. RÉSIDUS ET PRODUITS INDUSTRIELS.	
<i>a.</i> Par voie sèche (fusion avec un mélange de carbonate et de nitrate ou de chlorate alcalin)	753	Cendres et oxydes de zinc, crasses, mattes (zinc dur)	
α . Blende crue	753	Avant-propos	764
β . Blende grillée et calamine	753	Dosage du zinc	764
Remarque	753	Dosage du chlore	765
<i>b.</i> Dosage du soufre par la voie humide	753	Dosage de l'étain	765
α . Blende	753	<i>Mattes (ou zinc dur)</i>	765
β . Blende grillée ou calamine	754	<i>Poussières de zinc</i>	766
		1° Gazométriquement	766
		2° Volumétriquement	766
		3° Gravimétriquement	766
		<i>Blanc de zinc</i>	766
		<i>Dosage du zinc sur le fer galvanisé</i>	767
		ANNEXES.	
II. ANALYSE COMPLÈTE DES MINÉRAIS DE ZINC.		ANALYSE DES MINÉRAIS DE ZINC ET DES PRODUITS D'USINE A ZINC, PAR M. FRANZ MEYER	767
Avant-propos	754	1° Analyse du minerai	768
<i>Première prise.</i>		<i>A.</i> Dosage du zinc	768
Matières insolubles, As, Sb, Cu, Pb, Bi, Co, Fe, Al et Mn	754	<i>B.</i> Dosage du soufre dans les blendes	769
Traitement du résidu R	755	2° Analyse des minerais grillés	770
Traitement du filtrat F'	755	<i>A.</i> Dosage du zinc	770
Traitement du filtrat F	755	<i>B.</i> Dosage du soufre	770
Traitement du précipité G	755	3° Analyse des résidus des cornues	770
Traitement de la liqueur filtrée L	756	<i>A.</i> Dosage du zinc	770
<i>Deuxième prise.</i>		<i>B.</i> Dosage du soufre	770
CaO, MgO et CO ²	756	4° Analyse du zinc brut	770
Principes	756	5° Analyse de la poudre de zinc	771
Appareil employé	757	6° Analyse du blanc de zinc	771
Mode opératoire	757	<i>Préparation du zinc pur pour l'appareil de Marsh.</i>	771
<i>Dosage du soufre et de l'acide sulfurique.</i>	757	Zinc pur	771
<i>Recherche et dosage du mercure</i>	758	Plomb pur	771
Remarque	758	Nota	771
<i>Recherche du fluor.</i>		Analyse des lithopones	772
Principe	758		
Mode opératoire	758		
<i>Exemples d'analyses (d'après MM. Prost et Hassreidter)</i>	758		

CHAPITRE XIX

MÉTAUX SPÉCIAUX

MOLYBDÈNE		TUNGSTÈNE	
Minerais	773	Minerais	781
Dosage du molybdène	773	Dosage	781
Analyse de la molybdénite	773	Dosage du tungstène dans le wolfram	782
Dosage du molybdène sous forme de sulfure	776	Analyse du wolfram	783
Dosage du molybdène sous forme d'oxyde	777	Exemples d'analyse	784
Analyse des alliages	777	Nota	784
		Analyse de la Scheelite	784
		Alliages	785
		Réactions colorées de l'acide tungstique par M.E. Defacqz)	785
TITANE		VANADIUM	
Minerais	778	Minerais	785
Dosage du titane	778	Dosage	786
Analyse des minerais	778	Analyse des minerais et des alliages	786
Analyse du rutile	778	Dosage gravimétrique	786
Dosage volumétrique du titane	779	Dosage volumétrique	787
Dosage colorimétrique du titane	780	Remarque	789
Alliages	780		
Séparation de l'acide titanique et de la silice	781		

CHAPITRE XX

ALLIAGES

Avant-propos	790	F. Bronze à canon	793
I. ALLIAGES D'ALUMINIUM.		G. Métal Delta (d'après Hampè)	793
A. Alliages étain-aluminium	790	H. Laitons.	
B. Alliages argent-aluminium	790	Composition des principaux alliages de cuivre employés par l'industrie (d'après le <i>Dictionnaire de Chimie</i> de Wurtz)	796
C. Alliages cuivre-aluminium	791	Maillechort de diverses provenances	797
1° Alliages légers	791	X. ALLIAGES D'ÉTAÏN	797
2° Alliages lourds	791	Nota	797
D. Ferroaluminium	791	XI. ALLIAGES DE FER	798
E. Divers	792	A. Fer et manganèse (le fer dominant)	798
II. ALLIAGES D'ANTIMOINE.		B. Fer et manganèse (le manganèse dominant)	798
A. Antimoine, plomb	792	C. Fer et silicium (ferrosilicium)	798
B. Antimoine, étain et divers autres métaux (d'après M. Knab)	792	D. Fer, manganèse et silicium (silicospiegel)	798
III. ALLIAGES D'ARGENT	792	E. Fer et chrome	799
IV. ALLIAGES D'ARSENIC	793	XII. ALLIAGES DE MANGANÈSE	799
Exemples	793	XIII. ALLIAGES DE MERCURE. OU AMALGAMES	799
V. ALLIAGES DE BISMUTH	793	XIV. ALLIAGES DE NICKEL	799
VI. ALLIAGES DE CADMIUM	794	XV. ALLIAGES D'OR	800
VII. ALLIAGES DE CHROME	794	A. Alliages or-cuivre	800
VIII. ALLIAGES DE COBALT	794	B. Alliages or-argent et or-argent cuivre	800
IX. ALLIAGES DE CUIVRE	794		
A. Monnaie de billon (en France)	794		
B. Bronzes chinois ou japonais	794		
C. Bronze des télescopes	795		
D. Métal des cloches	795		
E. Bronzes industriels	795		

TABLE DES MATIÈRES

859

XVI. ALLIAGES DE PLATINE	800	de fer de Pensylvanie sur les principaux alliages employés aux Etats-Unis	802
XVII. ALLIAGES DE PLOMB.	801	Soudures diverses	803
XVIII. ALLIAGES DE ZINC	801	Alliages divers. Compositions imposées par les cahiers des charges de la Compagnie P.-L.-M.	803
Annexes.		Tolérances	803
Alliages fusibles pour machines à vapeur	801		
Alliages pour coussinets; analyses faites par le laboratoire du chemin			

TROISIÈME PARTIE

DONNÉES NUMÉRIQUES

<i>Tableau A.</i> — Densité et volume de l'eau à diverses températures (d'après Rosetti)	803	et Marchlewski	812
<i>Tableau B.</i> — Permettant de ramener à 0° et à 760 millimètres un volume de gaz mesuré sur l'eau	806	<i>Tableau I.</i> — Densité des solutions alcalines à 15° C. par rapport à l'eau à 15° C.	813
<i>Tableau C.</i> — Solubilité des gaz dans l'eau à 15° C	808	<i>Tableau J.</i> — Corps simples : Equivalents, poids atomiques et poids spécifiques d'après le <i>Dictionnaire de Chimie</i> de Wurtz (Appendice du 1 ^{er} supplément).	814
<i>Tableau C'.</i> — Poids d'un litre des principaux gaz	808	<i>Tableau K.</i> — Classification des métaux par groupes (d'après Frésenius).	815
<i>Tableau D.</i> — Transformation de l'intensité des courants, exprimée en ampères, en intensité exprimée en gaz tonnant dégagé par minute et vice versa	809	<i>Tableau L.</i> — Facteurs pour le calcul des analyses	816
<i>Tableau E.</i> — Corrélation entre les degrés Baumé et la densité des liquides plus lourds que l'eau	809	<i>Tableau M.</i> — Dosage du carbone par la pesée de l'acide carbonique	818
<i>Tableau F.</i> — Relation entre le poids spécifique, le degré Baumé et la richesse p. 100 en acide sulfurique anhydre et hydraté, d'après Lunge et Isler	810	<i>Tableau N.</i> — Dosage gazométrique du carbone	819
<i>Tableau G.</i> — Relation entre le poids spécifique, le degré Baumé et la richesse p. 100 en acide azotique, anhydre et hydraté, d'après Lunge et Rey	811	<i>Tableau O.</i> — Dosage du soufre, de l'acide sulfurique et de la baryte	820
<i>Tableau H.</i> — Relation entre le poids spécifique, le degré Baumé et la teneur de HCl p. 100, d'après Lunge		<i>Tableau P.</i> — Dosage du phosphore, et de l'acide phosphorique.	821
		<i>Tableau Q.</i> — Dosage du phosphore, de l'acide phosphorique et de la magnésie.	822
		<i>Tableau R.</i> — Dosage du silicium.	823
		<i>Tableau S.</i> — Table de Gay-Lussac. Sel marin	824
		<i>Tableau T.</i> — Table de Gay-Lussac. Azotate d'argent	825
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.			827
PUBLICATIONS PÉRIODIQUES.			830