

**MANUEL**  
**DE**  
**CHIMIE ANALYTIQUE**  
**APPLIQUÉE AUX INDUSTRIES**  
**DU ZINC ET DE L'ACIDE SULFURIQUE**



**MANUEL**  
**DE**  
**CHIMIE ANALYTIQUE**

**APPLIQUÉE AUX INDUSTRIES**

**DU ZINC ET DE L'ACIDE SULFURIQUE**

**PAR**

**EUG. PROST**

Chef des travaux et répétiteur du cours de chimie  
analytique à l'Université de Liège.

**ET**

**V. HASSREIDTER**

Chimiste industriel.

---

**PARIS ET LIÈGE**

**LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE, BAUDRY ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS**

**A PARIS, 15, RUE DES SAINTS-PÈRES; A LIÈGE, 21, RUE DE LA RÉGENCE**

**1896**

**Tous droits réservés.**



## AVANT-PROPOS

---

Le présent ouvrage est un exposé de méthodes d'analyse se rapportant aux divers essais que l'on a le plus fréquemment à effectuer dans les laboratoires des usines à zinc.

Nous avons cru devoir faire entrer dans le cadre de notre travail, outre l'examen des matières premières, produits et sous-produits de la métallurgie du zinc, les analyses relatives à la fabrication de l'acide sulfurique.

Actuellement, en effet, la plupart des usines qui traitent la blende transforment en acide sulfurique les gaz provenant du grillage des minerais et, souvent, le même chimiste est à la fois chargé du contrôle de la partie métallurgique et de la marche des chambres de plomb.

Notre but est de fournir aux débutants dans la pratique industrielle un guide qui leur évite les tâtonnements et leur facilite l'exécution des opérations spéciales et parfois assez complexes qu'ils peuvent avoir à effectuer.

Nous nous sommes attachés à ne décrire autant que possible que des procédés que nous savons, par expérience personnelle, conduire à des résultats satisfaisants.

En ce qui concerne les essais relatifs à la fabrication de

l'acide sulfurique, nous avons, en général, donné la préférence aux méthodes élaborées par M. G. Lunge, le savant professeur de l'école polytechnique fédérale de Zurich.

Nous ne nous dissimulons pas toutefois que notre travail soulèvera des critiques, et nous souhaitons même qu'il en soit ainsi.

En présence de la concurrence toujours croissante à laquelle se livre le monde industriel, la connaissance approfondie des matières premières et des produits des diverses fabrications s'impose davantage de jour en jour, en même temps que grandit l'importance, trop longtemps méconnue, du rôle de la chimie dans ses rapports avec l'industrie.

Dans cet ordre d'idées, nous voudrions voir se produire de façon plus active, dans les associations scientifiques, la critique des méthodes de l'analyse métallurgique par des spécialistes compétents. Ces discussions, dans lesquelles chacun apporte le concours de sa propre expérience, ont donné d'excellents résultats dans le domaine des applications de l'analyse à la grande industrie chimique et à l'agriculture.

Il serait hautement désirable que l'on entrât davantage dans la même voie au point de vue de l'industrie métallurgique, si largement représentée dans notre pays.

E. P. ; V. H.

Liège, le 18 février 1896.

---

MANUEL  
DE  
CHIMIE ANALYTIQUE  
APPLIQUÉE AUX INDUSTRIES  
DU ZINC ET DE L'ACIDE SULFURIQUE

---

PREMIÈRE PARTIE

ANALYSES SE RAPPORTANT A LA FABRICATION DU ZINC

---

I. — MINERAIS DE ZINC

Les minerais de zinc les plus importants sont : la Blende (sulfure de zinc), la Smithsonite (carbonate de zinc, calamine des métallurgistes), la Calamine proprement dite (silicate de zinc hydraté). Nous citerons encore la Willemite (silicate anhydre de zinc) et la Franklinite ( $Zn. Mn. Fe^s O^i$ ).

Afin de réduire les frais de transport, on calcine généralement les calamines aux lieux de production.

Outre le zinc, ces minerais renferment ou peuvent renfermer les constituants suivants : arsenic, antimoine, plomb, argent, or, cuivre, bismuth, mercure, cadmium, fer, aluminium, manganèse, chaux, magnésie, soufre, anhydride carbonique, fluor et matières siliceuses.

Parmi tous ces corps, les plus importants, ceux qui servent à établir la valeur marchande des minerais sont : le zinc, le plomb, l'argent et le soufre (dans les blends crues.)

Nous exposerons donc en premier lieu le dosage détaillé de

ces éléments ; nous donnerons ensuite la marche à suivre pour l'analyse complète.

### 1. — DOSAGE DU ZINC

**A. Méthode Schaffner (modifiée).** — Cette méthode très ancienne a subi, depuis son apparition, plusieurs modifications ; nous la décrirons telle qu'elle est employée actuellement dans la plupart des usines à zinc.

La méthode est basée sur la précipitation du zinc en solution ammoniacale, par une solution titrée de sulfure sodique.

On opère sur une prise d'essai de 2<sup>gr</sup>,5 de minerai pulvérisé aussi finement que possible et séché à 100°. L'attaque se fait le mieux au bain de sable, dans un matras d'Erlenmeyer de 250 c. c. de capacité.

Le mode d'attaque diffère suivant la nature des minerais.

Si l'on a affaire à une blende, on traite d'abord à froid par 10 à 12 c. c. d'acide nitrique fumant (densité 1,5). On chauffe ensuite jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes. On ajoute alors, par portions successives, 25 c. c. d'acide chlorhydrique concentré et on évapore à siccité.

Avec les calamines (cruées ou calcinées), l'emploi de l'acide nitrique n'est pas nécessaire. On attaque la prise d'essai par 20 c. c. d'acide chlorhydrique concentré et on évapore à siccité.

Avec les calamines et les blendes grillées, il arrive fréquemment que le traitement par l'acide produit de la silice gélatineuse. Dans ce cas, il se forme des grumeaux adhérents au verre. On aura soin, le cas échéant, de diviser ces grumeaux en s'aidant d'un agitateur, afin d'assurer l'attaque complète du minerai<sup>1</sup>. Lorsque l'évaporation est terminée, on reprend par

<sup>1</sup> Certains minerais renferment parfois du zinc engagé dans des combinaisons inattaquables par les acides (v. notamment à ce sujet, *Jensch. Zeitschrift f. angew. Chem.*, 1894, p. 155) ; il arrive aussi, avec les minerais grillés (riches en silicates produits par le grillage), que l'acide silicique (silice gélatineuse) formé par l'action des acides, englobe des particules de minerai qui échappent ainsi à la dissolution. Le cas échéant, on recherchera le zinc dans le résidu insoluble,



5 c. c. d'acide chlorhydrique et environ autant d'eau, de façon à redissoudre les sels basiques qui auraient pu prendre naissance par l'évaporation, puis on ajoute 50 à 60 c. c. d'eau. On chauffe vers 60-70° et dans le liquide chaud, on fait passer un courant d'acide sulfhydrique. Pendant le passage du gaz, on dilue graduellement avec de l'eau froide jusqu'au volume d'environ 150 c. c. afin d'assurer la précipitation complète du plomb et du cadmium. On doit éviter de prolonger l'action de l'acide sulfhydrique au delà du temps nécessaire, et aussi de diluer trop fortement le liquide; on s'exposerait, en agissant autrement, à favoriser la précipitation d'une petite quantité de zinc. On filtre, pour séparer le précipité formé par les sulfures des métaux des groupes de l'arsenic et du cadmium, et on lave le précipité avec environ 100 c. c. d'eau chargée d'acide sulfhydrique et additionnée de 5 c. c. d'acide chlorhydrique concentré. Le lavage est complet lorsqu'une goutte du liquide filtré, additionnée d'ammoniaque, ne donne plus trace de sulfure zincique au contact du sulfure sodique. On élimine l'acide sulfhydrique en chauffant le liquide à l'ébullition, jusqu'à ce que les vapeurs ne noircissent plus un papier imprégné d'acétate plombique; on ajoute ensuite 10 c. c. d'acide chlorhydrique concentré et 5 c. c. d'acide nitrique (densité 1,4), ces derniers pour peroxyder le fer. Il est prudent de faire bouillir encore un instant pour assurer l'oxydation complète de ce dernier.

Après refroidissement partiel, on transvase le liquide dans un matras jaugé de 500 c. c., on ajoute 100 c. c. d'ammoniaque concentrée et 10 c. c. de solution de carbonate ammonique saturée à froid et on agite vigoureusement. Après refroidissement complet on ajoute de l'eau jusqu'au trait de jauge et on agite de nouveau pour rendre le liquide parfaitement homogène.

Si le minerai est manganésifère, on verse dans le liquide,

en fondant celui-ci avec du carbonate sodico-potassique. Après avoir éliminé la silice par la méthode indiquée à propos de l'analyse des terres réfractaires (v. plus loin), on précipite le fer et l'alumine 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 après dépôt complet, puis on le dissout dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué, et on réunit la solution ainsi obtenue à la solution principale.

avant l'addition de l'ammoniaque, 40 c. c. d'eau oxygénée ou d'eau de brome saturée.

Entre temps, on prépare une solution ammoniacale de zinc de concentration connue, couramment désignée sous le nom de « titre ». On pèse, pour cela, une quantité de zinc chimiquement pur à peu près égale à celle que renferment les 2<sup>er</sup>,5 de minerai mis en œuvre <sup>1</sup>. Le zinc est introduit dans un matras jaugé de 500 c. c. et dissous par 20 c. c. d'acide chlorhydrique concentré ; la solution est ensuite diluée au volume de 200 à 300 c. c., puis on ajoute successivement comme à la solution du minerai, 5 c. c. d'acide nitrique concentré, 100 c. c. d'ammoniaque et 40 c. c. de solution de carbonate ammonique. Il est, en effet, très recommandable de soumettre la solution de zinc pur au même traitement que la solution du minerai. Finalement, on dilue après refroidissement complet au volume de 500 c. c. et on agite pour rendre le liquide homogène.

Le contenu du matras qui renferme la solution du minerai est filtré dans un vase sec à travers un filtre sec. On se sert pour cette opération de filtres plissés en papier assez fort. Pour le titrage, on prélève à l'aide d'une pipette ou d'un matras jaugé 100 c. c. de la solution du minerai et 100 c. c. du titre et on les verse dans des gobelets en verre épais, puis on dilue de part et d'autre, au volume de 250-300 c. c. au moyen d'eau distillée.

On se sert pour le titrage d'une solution de sulfure sodique dont 1 c. c. précipite de 6 à 8 mgr de zinc. On prépare cette solution en diluant de douze à seize fois son volume d'eau une solution saturée à froid de sulfure sodique cristallisé du commerce ( $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $9\text{H}_2\text{O}$ ).

Pour opérer, on remplit de sulfure sodique deux burettes de 50 ou 60 c. c. de capacité divisées en 1/10 de c. c. ; puis, après avoir amené le liquide au zéro de la graduation <sup>2</sup>, on laisse couler le sulfure dans la solution du minerai et dans le titre,

<sup>1</sup> Si l'on n'a aucune idée de la teneur en zinc du minerai, on la détermine au préalable approximativement par un essai rapide.

<sup>2</sup> On fera avantageusement usage de flotteurs.

en restant autant que possible à 2 ou 3 c. c. en deçà de la quantité supposée nécessaire à la précipitation de tout le zinc; on agite vigoureusement, puis, à l'aide d'agitateurs terminés par un petit renflement, on prélève une goutte de chacun des liquides, qu'on dépose sur une bande de papier au plomb<sup>1</sup>. On laisse en contact pendant quinze à vingt secondes, puis, à l'aide du jet de la pissette, on lave le papier sur lequel les deux gouttes ne doivent pas avoir laissé de trace colorée. On continue alors à ajouter avec précaution le sulfure jusqu'à ce que les deux gouttes prélevées dans les deux liquides, produisent sur le papier, après le même temps de contact, des taches très légèrement brunâtres et de même intensité.

Si, dans un premier essai, on a dépassé le terme de la réaction, on renouvelle le titrage sur une seconde portion de liquide. Il faut, en tout cas, que la réaction finale se produise simultanément avec le titre et avec la solution du minerai. La lecture doit être faite à : 0, 05 c. c. près.

En divisant la quantité de zinc pur contenu dans 100 c. c. du « titre » par le nombre de centimètres cubes de sulfure sodique employés pour la précipitation, on connaîtra le titre zinc de la solution de sulfure. Le nombre obtenu, multiplié par le nombre de centimètres cubes nécessaires à la précipitation du zinc contenu dans 100 c. c. de la solution du minerai, donne la quantité de zinc renfermé dans 0<sup>sr</sup>,5 de minerai. En multipliant par 200 le nombre trouvé, on obtient la teneur centésimale du minerai en zinc.

L'hydrate ferrique retenant facilement une petite quantité de zinc, il y a lieu, lorsqu'il s'agit de dosages très exacts et lorsqu'on a affaire à des minerais très ferrugineux, d'ajouter au « titre » approximativement autant de fer qu'il y en a dans les 2<sup>sr</sup>,5 de minerai mis en œuvre<sup>2</sup>. On se sert, dans ce but

<sup>1</sup> On désigne couramment sous ce nom un papier épais imprégné d'un sel de plomb et glacé. Il en existe dans le commerce de différentes qualités. On s'assurera que l'eau distillée n'y laisse aucune trace colorée. On le conservera soigneusement dans un flacon bien bouché, de façon à le soustraire complètement à l'action des vapeurs du laboratoire.

<sup>2</sup> V. E. Prost et V. Hassreidter. *Ztschr. f. angew. Chem.*, 1892, p. 166.

d'une solution de chlorure ferrique contenant 25 gr. de fer par litre. 1 c. c. de cette solution correspond à 0<sup>sr</sup>,025 ou 1 p. 100 de fer.

Si l'on a, par exemple, affaire à un minéral contenant 10 p. 100 de fer (donc 0<sup>sr</sup>,25 pour une prise d'essai de 2<sup>sr</sup>,5), on ajoutera au titre 10 c. c. de la solution titrée de chlorure ferrique, c'est-à-dire  $10 \times 0^{\text{sr}},025 = 0^{\text{sr}},25$  de fer.

**B. Dosage du zinc par le ferrocyanure potassique.** (Procédé Galletti-Fahlberg modifié<sup>1</sup>.)

Le procédé est basé sur la précipitation du zinc à l'état de ferrocyanure double de zinc et de potassium  $\text{Zn}^2 \text{K}^2 \text{Fe}^2 \text{Cy}^{12}$  par le ferrocyanure potassique.

L'opération se fait en solution chlorhydrique légèrement acide, avec titrage en retour au moyen d'une solution titrée de chlorure zincique.

*Solutions à employer :* 1° Une solution de chlorure zincique aussi peu acide que possible, contenant 10 gr. de zinc par litre ;

2° Une solution de ferrocyanure potassique contenant par litre 27<sup>sr</sup>,05 de ce sel. Le titre zinc de cette solution est de 0<sup>sr</sup>,00625 si le produit est absolument pur ;

3° Acide chlorhydrique, densité 1,075. Cet acide est approximativement 5 fois normal et contient environ 182 gr. HCl par litre ;

4° Une solution aqueuse de nitrate d'urane à 1 p. 100.

5° Une solution de sulfite sodique cristallisé ( $\text{Na}^2 \text{SO}^3 7\text{H}^2 \text{O}$ ) à 10 p. 100.

*Détermination du rapport volumétrique des solutions de ferrocyanure potassique et de chlorure zincique.* — On introduit

<sup>1</sup> Le mode opératoire que nous décrivons est le résultat de recherches récentes faites au laboratoire de chimie analytique de l'Université de Liège par L.-L. de Koninck et Eugène Prost. Il présente sur le procédé par titrage direct, l'avantage de permettre à l'opérateur d'apprécier l'approche du terme de l'essai, et de juger de celui-ci avec plus de certitude.

dans un gobelet 20 c. c. de la solution zincique et 100 c. c. d'eau distillée ; on ajoute ensuite 15 c. c. de solution de chlorure ammonique à 20 p. 100, et *en dernier lieu* 10 c. c. d'acide chlorhydrique de densité 1,075. On verse dans le liquide 40 c. c. de la solution de ferrocyanure, on agite vivement, *puis on laisse en repos pendant dix à quinze minutes au minimum*<sup>1</sup>.

La quantité de ferrocyanure ajoutée dépasse de  $\frac{1}{4}$  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, la moindre trace de coloration brune au contact d'une goutte de solution de nitrate d'urane à 1 p. 100. Cette dernière solution est répartie sur une plaque de porcelaine à fossettes. Le terme de l'essai se marque avec une très grande netteté.

L'opération qui vient d'être décrite permet d'établir une fois pour toutes, le titre zinc de la solution de ferrocyanure potassique<sup>2</sup>.

*Mode opératoire.* — On traite la prise d'essai du minerais (2<sup>gr</sup>,5) exactement comme pour le dosage du zinc par la méthode Schaffner, 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 cinquième et sixième groupes.

Après avoir laissé refroidir, on ajoute 10 c. c. d'acide chlorhydrique fumant, puis 15 c. c. d'eau de brome saturée<sup>3</sup>, pour

<sup>1</sup> Cette précaution est nécessaire pour permettre au précipité, d'abord gélatineux et susceptible sous cet état de réagir avec le nitrate d'urane, de s'agréger et de devenir plus ou moins floconneux.

<sup>2</sup> La solution zincique et la solution de ferrocyanure se conservent, en effet, sans altération ; cette dernière doit être mise à l'abri de la lumière solaire directe.

<sup>3</sup> On ne peut employer ici l'acide nitrique pour la réoxydation des sels ferreux. Il se forme, en effet, aux dépens de cet acide, des composés nitreux, qui, dans la suite de l'opération, agiraient comme oxydants sur une certaine quantité de ferrocyanure qu'ils transformeraient en ferricyanure.

réoxyder les sels ferreux et aider éventuellement à la précipitation ultérieure du manganèse, lequel doit être éliminé.

Après avoir transvasé le liquide dans un matras jaugé de 500 c. c., on ajoute 100 c. c. d'ammoniaque concentrée et 10 c. c. de solution de carbonate ammonique 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 c. c. du filtrat, on les neutralise par l'acide chlorhydrique de densité 1,075<sup>1</sup> dont on ajoute 10 c. c. en excès, puis on additionne de quelques gouttes de la solution de sulfite sodique<sup>2</sup>. 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 c. c. soumis à l'essai<sup>3</sup>. Après avoir soigneusement mélangé, on laisse en repos pendant au moins 15 minutes, puis on titre en retour l'excès de ferrocyanure par la solution zincique. (V. p. 7.)

On fait un essai comparatif sur 100 c. c. d'un « titre » préparé en dissolvant dans 20 c. c. d'acide chlorhydrique fumant, une quantité de zinc pur approximativement égale à celle que contient la prise d'essai du minerai. La solution est ensuite additionnée de 100 c. c. d'ammoniaque concentrée et de 10 c. c. de solution de carbonate ammonique et amenée au volume de 500 c. c.

Pour des essais courants, n'exigeant pas une exactitude rigoureuse, l'essai comparatif avec le « titre » n'est pas nécessaire et

<sup>1</sup> On peut employer comme indicateur un petit morceau de papier de tournesol

<sup>2</sup> Si l'on néglige d'ajouter du sulfite sodique, on constate qu'après dépôt du précipité de ferrocyanure double, le liquide surnageant possède une teinte jaune très appréciable, due à la présence d'une petite quantité de ferricyanure.

Cette formation de ferricyanure est empêchée par l'emploi du sulfite.

<sup>3</sup> 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 c. c. de la solution du minerai, et, après les avoir acidulés par l'acide chlorhydrique 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 1/5 de solution de ferrocyanure en plus.

l'on peut se baser sur la connaissance du titre zinc du ferrocyanure déterminé expérimentalement.

*Calcul du résultat.* — Soit  $x$  le poids de zinc contenu dans 100 c. c. de la solution du minerai;

P le poids de zinc contenu dans 100 c. c. du titre;

T le titre de la solution zincique;

N le nombre de c. c. de solution zincique employés en retour pour 100 c. c. du titre;

$p$  le poids de zinc correspondant;

N' le nombre de c. c. employés en retour pour 100 c. c. de la solution du minerai;

$p'$  le poids de 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 :

$$x + p' = x + N'T.$$

Ces deux quantités étant égales, on a :

$$x + NT = P + NT.$$

D'où

$$x = P + (N - N') T.$$

Le titrage se faisant sur 100 c. c. = 0<sup>gr</sup>,5 de minerai, on aura la teneur centésimale du minerai en zinc en multipliant  $x$  par 200.

*Exemple :*

Soit P = 0<sup>gr</sup>,200 zinc. (« Titre » 40 p. 100);

T = 0<sup>gr</sup>,010 zinc;

N = 4,7 c. c.;

N' = 4,1 c. c.

On a pour valeur de  $x$  :

$$\begin{aligned} x &= 0,200 + (4,7 - 4,1) 0,01; \\ &= 0,200 + 0,006 = 0,206. \end{aligned}$$

Et par suite : teneur zinc du minerai = 0,206  $\times$  200 = 41,20.

## 2. — DOSAGE DU PLOMB

**A. Dosage par voie sèche.** — *Principe de la méthode.* — Le procédé consiste à fondre le minerai finement pulvérisé avec un fondant alcalin réducteur formé de carbonate sodique sec, de borax déshydraté et de tartre (tartrate acide de potassium). L'opération se fait le mieux dans un creuset de fer, qui ajoute son action réductrice à celle du fondant. Les réactions qui se produisent pendant la fusion, aboutissent à la réduction à l'état métallique du plomb qui se dépose au fond du creuset, tandis que la plupart des oxydes métalliques fixes, et les matières siliceuses forment avec le fondant une scorie fluide; quant au zinc, il est volatilisé à la température de l'essai. Le plomb réduit englobe tout l'argent (et l'or) que peut contenir le minerai. Si celui-ci renferme du cuivre, de l'antimoine ou du bismuth, une partie de ces métaux se dissout aussi dans le plomb.

*Mode opératoire.* — On mélange intimement, sur une feuille de papier glacé, 25 gr. de minerai finement pulvérisé et séché à 100° avec 50 gr. de carbonate sodique sec, 25 gr. de borax déshydraté et 4 gr. de tartre. Le mélange est introduit dans un creuset de fer forgé d'environ 250 c. c. de capacité; on le recouvre d'une couche de 10 gr. de carbonate sodique et on place le creuset, soit dans un four à vent chauffé au coke et muni d'un registre permettant de régler le tirage, soit dans un four à gaz<sup>1</sup>. L'opération doit être conduite de façon que la fusion se fasse progressivement afin d'éviter les bouillonnements et les projections qui en résultent. Lorsque la masse est en fusion à peu près tranquille, on nettoie au moyen d'une tige en fer effilée ou d'une spatule en bois les parois du creuset afin d'en détacher les globules de plomb qui peu-

<sup>1</sup> Le four à gaz est évidemment d'un usage plus commode, mais il est encore peu répandu, la plupart des laboratoires des usines à zinc ne disposant pas de gaz en quantité suffisante pour l'alimenter.



vent y adhérer ; on recouvre alors le creuset d'un couvercle en terre réfractaire et on laisse l'opération s'achever complètement ; pendant cette dernière phase, on diminue autant que possible le tirage. La température doit être suffisante pour volatiliser le zinc ; cette volatilisation doit, toutefois, se faire lentement afin d'éviter dans la mesure du possible, les pertes de plomb par entraînement. On observe de temps à autre la marche de l'opération en soulevant le couvercle du creuset. Lorsque la masse est en fusion absolument tranquille et qu'on ne remarque plus le moindre dégagement de gaz, la fusion peut être considérée comme terminée. On supprime alors complètement le tirage, on nettoie de nouveau les parois du creuset, puis on retire ce dernier du fourneau, on le saisit en son milieu à l'aide d'une pince à branches courbes, et l'on décante le plus possible la scorie qui surnage le plomb. On coule ensuite celui-ci dans une lingotière plate. Avec un peu d'habileté, on arrive à ne pas laisser trace de plomb dans le creuset, et à obtenir d'emblée un culot absolument exempt de scorie et qui peut être pesé directement.

En multipliant par 4 le poids obtenu, on a la teneur centésimale en plomb du minerai.

Nous avons vu que le plomb obtenu par voie sèche peut contenir, outre l'argent (et l'or), de l'antimoine, du cuivre et du bismuth. Si la quantité de ces métaux est notable, il est nécessaire de tenir compte de leur présence dans le plomb. Dans ce cas, on dissout le culot obtenu, réduit préalablement en lame mince, par un mélange d'acide tartrique et d'acide nitrique dilué d'environ 3 fois son volume d'eau. La solution additionnée de quelques centimètres cubes d'acide sulfurique dilué est évaporée au bain-marie jusqu'à élimination complète de tout l'acide nitrique ; on recueille le sulfate de plomb formé et on le dose d'après les indications données, page 23.

**B. Dosage par voie humide. (Voir p. 23.)**

**C. Dosage par électrolyse. (Voir p. 35.)**

### 3. — DOSAGE DE L'ARGENT

**Dosage par coupellation.** — Ce dosage comprend : 1° une fonte plumbeuse faite sur 25 gr. de minerai ; 2° la coupellation du plomb argentifère obtenu.

Les blends et les calamines étant généralement pauvres en plomb, on ajoute à la charge une certaine quantité de litharge, dont on connaît éventuellement la teneur en argent. Suivant la richesse du minerai en argent, la quantité ajoutée, variera de 10 à 25 gr. En agissant ainsi, on est certain que tout l'argent du minerai est absorbé par le plomb.

Le plomb argentifère obtenu est soumis à la coupellation.

Cette opération consiste à chauffer le plomb argentifère au contact de l'air, de manière à le transformer en oxyde, et à faire absorber cet oxyde, liquide à la température de l'essai, par une matière poreuse, formée d'un mélange de cendres d'os et de kaolin et façonnée en

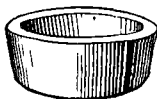


Fig. 1.

cupelle (fig. 1). Lorsque tout le plomb oxydé a été absorbé, l'argent reste finalement sur la coupelle sous forme d'un bouton solide.

*Mode opératoire.* — On chauffe progressivement au rouge vif la coupelle introduite dans le moufle d'un fourneau à coupellation chauffé soit au coke, soit au gaz. On place alors le culot de plomb sur la coupelle. La température doit être suffisante pour que le plomb et la pellicule d'oxyde qui se forme à sa surface entrent rapidement en fusion. Lorsque la surface du plomb apparaît brillante et comme en mouvement, on diminue le tirage du four, et on laisse s'opérer la coupellation à la plus basse température possible. Le réglage de la température, qui ne s'acquiert que par la pratique, est très important ; en effet, si on chauffe trop fort, une partie de

l'argent passe dans la coupelle avec le plomb, tandis qu'une autre partie se volatilise. Si, par contre, on abaisse par trop la température, la couche d'oxyde de plomb qui se forme à la surface du culot se solidifie et la coupellation s'arrête. On dit alors que l'essai est « gelé ». On peut parfois, lorsque cet accident se produit, obtenir la fusion de la couche d'oxyde, en plaçant au-devant, ou même sur la coupelle, un morceau de coke incandescent. Mais, en général, il est préférable de considérer l'essai comme perdu.

L'opération marche normalement, lorsque les vapeurs plumbeuses qui s'élèvent de la coupelle ne dépassent pas la moitié de la hauteur du moufle, et lorsqu'il se forme sur le pourtour de la coupelle, une cristallisation de litharge sous forme d'aiguilles. L'absence de cristaux et l'aspect incandescent de la coupelle dénotent une température trop élevée. Si les bords de la coupelle apparaissent d'un brun sombre, on doit s'empresser de fermer complètement le four, et d'élever rapidement la température, en même temps qu'on place la coupelle tout au fond du moufle, sans quoi on s'expose à voir l'essai « geler ».

L'infusibilité de l'alliage devenant de plus en plus grande à mesure que la proportion d'argent augmente, il y a lieu, vers la fin de l'opération, de donner un coup de feu, afin de maintenir la masse bien liquide, et d'assurer l'absorption complète de l'oxyde de plomb par la coupelle. On doit cependant éviter de fondre les cristaux de litharge formés sur les bords. A la fin de l'opération, l'auréole lumineuse due à la combustion du plomb disparaît, et le bouton d'argent apparaît nettement. Ce phénomène est connu sous le nom d'« éclair ». On retire alors graduellement la coupelle à la partie antérieure du four afin de refroidir lentement le bouton d'argent, et d'éviter le rochage, c'est-à-dire le dégagement violent de l'oxygène absorbé par l'argent fondu. Finalement, on enlève la coupelle du four et on la laisse refroidir complètement. On détache alors le bouton d'argent avec une pince, on nettoie la face qui adhérerait à la coupelle au moyen d'une brosse à poils rudes, puis

on pèse le bouton sur une balance spéciale permettant une approximation de  $1/100$  de mgr. On tient compte éventuellement de la quantité d'argent contenue dans la litharge ajoutée à la charge lors de l'essai pour plomb. — On rapporte la teneur en argent trouvée à la tonne (de 1000 kilogrammes) de minerai sec.

Nous terminerons ce paragraphe par quelques observations dont le praticien aura à tenir compte.

En fait, une partie en poids de la masse de coupelle peut absorber l'oxyde provenant de 2 parties de plomb ; en pratique, cependant, on calcule le poids de plomb à coupler, comme si 1 partie de coupelle n'absorbait que l'oxyde d'un poids égal de plomb ; autrement dit, l'alliage à coupler ne doit pas être d'un poids sensiblement supérieur à celui de la coupelle.

Les causes de perte à la coupellation résident dans la volatilisation de l'argent et dans l'absorption par la coupelle d'une petite quantité de ce métal. La perte provenant de ces deux causes est d'autant plus notable que la température de l'essai est plus élevée. Dans la pratique, on néglige généralement cette cause d'erreur, qui, du reste, est, au moins en partie, compensée par ce fait que le bouton d'argent obtenu n'est jamais chimiquement pur.

Nous avons vu que suivant la nature des minerais analysés, le plomb obtenu à l'essai par voie sèche pouvait renfermer certains métaux étrangers, notamment de l'arsenic, de l'antimoine, du cuivre et du bismuth.

Une faible quantité d'arsenic n'entrave pas la coupellation. Si la proportion en est notable, la volatilisation de cet élément entraîne un peu d'argent ; lorsqu'elle est trop élevée, la coupelle se fend, et il se dépose sur ses bords une scorie arsénicale.

L'antimoine n'entrave pas non plus la coupellation lorsque le plomb n'en renferme pas plus de 5 p. 100. On observe seulement que la coupelle se colore en jaune, en même temps qu'il se forme une aréole sur les bords. Si la quantité d'an-

timoine est plus élevée, il se forme une scorie qui retient de l'argent<sup>1</sup>.

Le bismuth fond et s'oxyde comme le plomb en donnant un oxyde fusible et absorbable par la coupelle au même titre que la litharge ; sa présence n'exerce donc aucune action nuisible sur la coupellation.

Le cuivre, enfin, lorsqu'il se trouve en présence d'un excès suffisant de plomb, ce qui, dans la pratique, est toujours le cas, s'oxyde et l'oxyde formé se dissout dans la litharge et est absorbé par la coupelle. Il n'entrave donc pas non plus la coupellation.

#### 4. — DOSAGE DE L'OR

L'or se trouvera, le cas échéant, dans le bouton d'argent obtenu à la coupellation (V. p. 12). On aplatit le bouton sur une petite enclume en acier poli, à l'aide d'un marteau à tête également polie ; la lamelle obtenue est chauffée dans un tube à réaction avec quelques centimètres cubes d'acide nitrique (densité 1,2), jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses.

Le résidu est pulvérulent ou cohérent. Dans le premier cas, on peut être certain que la proportion relative d'argent et d'or dans le bouton était convenable pour assurer la dissolution complète de l'argent par l'acide nitrique. On décante avec soin le liquide acide, puis on remplit à deux reprises le tube avec de l'eau chaude ; finalement, on le retourne dans un creuset de porcelaine taré au fond duquel l'or vient se rassembler. On décante avec précaution le liquide surnageant, on évapore les dernières gouttes de liquide, puis on calcine au rouge et on pèse après refroidissement.

Si le résidu aurifère est cohérent, c'est un indice que tout l'argent n'a pas été dissous par l'acide nitrique. Dans ce cas, après avoir lavé et séché le résidu exactement comme dans le cas précédent, on y ajoute environ trois fois son poids d'argent

<sup>1</sup> V. Riche. *L'Art de l'essayeur*, Paris, 1888, p. 169.

fin, on entoure le tout d'une lamelle de plomb et on soumet à la coupellation. Le bouton obtenu est traité par l'acide nitrique qui laisse un résidu pulvérulent d'or pur.

*Observation.* — La quantité d'or qu'on peut obtenir dans l'essai des minerais de zinc étant très faible, on aura soin d'examiner soigneusement à la loupe le résidu après calcination, à haute température, afin de s'assurer qu'il a bien l'aspect jaune brillant caractéristique de l'or.



## 5. — DOSAGE DU SOUFRE

Lorsque les gaz qui proviennent du grillage des blendes sont utilisés pour la fabrication de l'acide sulfurique, le rendement en gaz sulfureux ne peut être établi d'après la teneur en soufre utile. En effet, pendant le grillage, le plomb, la chaux et la magnésie se transforment en sulfates indécomposables à la température des fours à griller, et le soufre ainsi retenu est, par conséquent, de nulle valeur au point de vue de la production de l'acide sulfurique. Il y a donc lieu, dans ce cas, de distinguer le soufre utile et le soufre total. Le dosage du soufre total se fera le mieux par voie sèche <sup>1</sup>. (V. p. 18.) La teneur en soufre utile, s'établit fréquemment en soustrayant du soufre total, celui qui correspond au plomb, à la chaux et à la magnésie <sup>2</sup>.

Supposons, par exemple, qu'un minerai contienne :

Soufre . . . . .	25,00 p. 100
Plomb . . . . .	9,50 —
Chaux . . . . .	2,30 —
Magnésie . . . . .	0,60 —

<sup>1</sup> Il convient de faire remarquer que si la blende renferme du sulfate barytique, le soufre contenu dans ce composé sera compris dans le dosage, et compté comme soufre utile, à moins qu'on ne dose le baryum, ce qui n'est généralement pas le cas. Nous ajouterons toutefois, que la présence de sulfate barytique dans les blendes est très rare, et dans la très grande majorité des cas, la marche que nous indiquons donne des résultats exacts.

<sup>2</sup> Cette façon d'établir la teneur en soufre utile n'a rien d'absolu. L'on sait, en effet, pour ne citer que cette seule cause d'erreur, que suivant que le minerai est plus ou moins siliceux, une partie variable du sulfate de plomb d'abord formé est transformée en silicate, avec élimination d'anhydride sulfureux.

En admettant que la totalité du plomb, de la chaux et de la magnésie soit transformée en sulfates correspondants, la quantité de soufre retenue par ces bases est :

Pour les 9,50 p. 100 de plomb de . . . . .	1,47 p. 100
— 2,30 — de chaux de . . . . .	1,31 —
— 0,60 — de magnésie de . . . . .	0,48 —
	3,26

La teneur en soufre utile est donc :  $25 - 3,26 = 21,74$  p. 100.

En supposant une perte au grillage de 12 p. 100, la blende grillée contiendrait, dans le cas d'un grillage parfait :

$\frac{3,26 \times 100}{100 - 12} = 3,70$  p. 100 de soufre (exclusivement combiné au plomb, à la chaux et à la magnésie).

*Remarque.* — Avant de donner la description des procédés de dosage, nous ferons remarquer que pour le dosage du soufre total, la méthode par voie sèche offre plus de garanties que le procédé par voie humide, surtout si l'on a affaire à des minerais riches en plomb et en chaux ; en effet, en opérant par voie humide, on s'expose à ce qu'une partie du sulfate de plomb et du sulfate calcique formés pendant l'attaque, reste indissoute lors de la reprise par l'eau et l'acide chlorhydrique et soit retenue en même temps que les matières siliceuses pendant la filtration qui précède la précipitation par le chlorure barytique.

**A. Dosage par voie humide.** — Si l'on a affaire à une *blende crue*, on opérera sur une prise de 0<sup>gr</sup>,5. La prise d'essai, aussi finement pulvérisée que possible et séchée à 100°, est traitée à froid par 10 c. c. d'acide nitrique fumant (densité 1,5). Après une demi-heure de contact, on chauffe au bain-marie jusqu'à cessation de dégagement de vapeurs rutilantes ; on laisse ensuite refroidir, puis on ajoute peu à peu 25 c. c. d'acide chlorhydrique concentré. Après une heure environ de contact, on évapore à siccité au bain-marie. Le résidu est repris par 2 c. c. d'acide chlorhydrique concentré (qui ne doivent pas produire de dégagement de produits nitreux) et 50 c. c. d'eau ; la solu-

tion obtenue est filtrée à chaud, et le résidu insoluble est lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage soient exemptes de sulfate ; dans le filtrat, on précipite à l'ébullition l'acide sulfurique par une solution bouillante de chlorure barytique en léger excès. On entretient l'ébullition pendant quelques minutes après l'addition du réactif ; dans ces conditions, le sulfate barytique devient grenu et se dépose rapidement. Lorsque le liquide surnageant est complètement éclairci, on décante le liquide clair sur un filtre, on le remplace par de l'eau bouillante, on répète cette opération deux ou trois fois puis on amène le précipité sur le filtre et on le lave à l'eau chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage ne se troublent plus par addition de nitrate argentique ; le précipité de sulfate barytique est, après dessiccation, calciné et pesé.

S'il s'agit de *blende grillée* ou de *calamine*, on attaque 2 gr. de matière par 2 à 5 c. c. d'acide nitrique fumant, on laisse en contact pendant une demi-heure, puis on ajoute peu à peu 15 à 20 c. c. d'acide chlorhydrique. On évapore au bain-marie et on procède comme il est dit plus haut.

**B. Dosage par voie sèche, par fusion avec un mélange de carbonate et de nitrate ou de chlorate alcalin.**

a. *Blende crue*. — On fond 0<sup>gr</sup>,5 de minerai avec 5 gr. d'un mélange de 2 parties de nitrate potassique et 3 parties de carbonate sodico-potassique. La fusion se fait dans un creuset de porcelaine couvert. Lorsqu'elle est terminée, ce qui arrive généralement au bout de dix à quinze minutes, on laisse refroidir, puis après avoir enlevé le couvercle, on introduit le creuset dans une capsule de porcelaine et on le recouvre d'eau bouillante ; on laisse en contact jusqu'à désagrégation complète de la masse<sup>1</sup>, on filtre, on ajoute au filtrat de l'acide chlorhydrique en excès et on évapore à siccité au bain-marie ou au bain de sable. L'évaporation a pour but d'éliminer l'acide

<sup>1</sup> Pour opérer tout à fait exactement, on doit, avant de filtrer, faire passer dans le liquide un courant d'anhydride carbonique afin de précipiter le plomb qui peut être entré en solution.



nitrique, dont la présence nuirait à la précipitation ultérieure du sulfate barytique. Le résidu de l'évaporation est humecté de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et repris par l'eau ; on filtre le liquide obtenu et on traite le filtrat par le chlorure barytique, comme en A.

b. *Blende grillée et calamine.* — On fond 2 gr. de matière finement pulvérisée avec 5 gr. d'un mélange de 2 parties de chlorate potassique et 3 parties de carbonate sodico-potassique. La masse fondue est épuisée par l'eau chaude<sup>1</sup>, ensuite on filtre, on acidule le filtrat par l'acide chlorhydrique et on précipite directement le sulfate formé par le chlorure barytique. — Cette méthode, d'un emploi très commode avec les matières pauvres en soufre, a, sur la précédente, l'avantage d'éviter une évaporation à siccité, et est, par conséquent, d'une exécution plus rapide.

### C. Par fusion avec le peroxyde sodique (Hempel)<sup>2</sup>.

a. *Blende crue.* — On fond dans un creuset d'argent 1 partie de minerai, 2 parties de soude et 4 parties de peroxyde sodique. L'addition de soude a pour but de modérer l'énergie de la réaction. Dans ces conditions, tout le soufre passe à l'état de sulfate alcalin. La masse fondue est, après refroidissement, reprise par l'eau ; on filtre, on acidule le filtrat par l'acide chlorhydrique et on précipite le sulfate formé par le chlorure barytique.

b. *Calamine ou blende grillée.* — On opère comme avec la blende crue, mais en employant seulement 1 partie de peroxyde sodique pour 1 partie de minerai.

## II. — ANALYSE COMPLÈTE DES MINÉRAIS DE ZINC

Nous comprenons sous cette dénomination les dosages des constituants suivants : humidité, matières insolubles dans les acides, arsenic, antimoine, cuivre, plomb, bismuth, cadmium,

<sup>1</sup> Voir note 1, p. 18.

<sup>2</sup> Hempel. *Ztschr. f. ang. Ch.*, 1894, p. 129.

fer, aluminium, manganèse, calcium, magnésium, anhydride carbonique et anhydride sulfurique. Nous y ajouterons le mercure et le fluor, mais nous nous occuperons de la recherche de ces deux éléments dans des paragraphes spéciaux. (V. p. 32 et 33.)

*Marche à suivre pour l'analyse.* — On opère l'analyse sur trois prises d'essai de minerai desséché à 100°<sup>(1)</sup>; l'une est utilisée pour le dosage des matières insolubles et des constituants métalliques proprement dits; une autre sert à la détermination de la chaux, de la magnésie et de l'anhydride carbonique; dans une troisième on dose l'anhydride sulfurique.

**1. Matières insolubles, arsenic, antimoine, cuivre, plomb, (par voie humide), bismuth, cadmium, fer, aluminium et manganèse.** — On attaque 5 à 10 gr. du minerai finement pulvérisé et séché à 100° exactement comme s'il s'agissait du dosage du zinc seul dans une blende (V. p. 2). Il faut naturellement proportionner la quantité des acides servant à l'attaque à la quantité de minerai traité.

Après avoir évaporé à siccité, on reprend par 10 c. c. d'acide chlorhydrique concentré et 10 c. c. d'eau; lorsque les sels basiques qui ont pu prendre naissance par l'évaporation à siccité sont redissous, on ajoute 100 c. c. d'eau chaude, on laisse déposer le résidu insoluble, puis on filtre. On a ainsi un résidu R composé des matières siliceuses insolubles et pouvant en outre renfermer un peu de sulfate de plomb, et un filtrat F contenant tous les métaux.

*Traitement du résidu R.* — Le résidu insoluble est, après dessiccation, détaché aussi complètement que possible du filtre, et mis en digestion à la température du bain-marie, dans une solution de tartrate ammonique ammoniacal qui dissout éventuellement le sulfate de plomb resté dans le résidu. Lorsque l'action du réactif est épuisée, on filtre en se servant du filtre

<sup>1</sup> Pour le dosage de l'humidité, voir plus loin : *Dosage de l'humidité dans les minerais, etc.*

qui contenait le résidu total, on lave et on dessèche le nouveau résidu formé uniquement des matières argileuses, puis on le calcine au rouge et on le pèse. La solution tartro-alcaline est mise en réserve pour être traitée ultérieurement. Nous la désignerons par la lettre P.

Les matières insolubles renferment généralement, à côté d'une forte proportion de silice, une certaine quantité d'argile. On y dosera donc, outre la silice, l'oxyde de fer, l'alumine, la chaux, et la magnésie. Les alcalis n'y existent qu'en quantité très faible, et leur dosage n'offre aucune espèce d'intérêt pratique ; on se dispense donc de l'effectuer. On suivra, pour l'analyse du résidu, la marche décrite à propos des terres réfractaires : fusion avec le carbonate sodico-potassique, etc. (V.p. 74.)

Certains minerais contiennent parfois, comme nous l'avons déjà dit antérieurement, une petite quantité de zinc engagé dans des combinaisons indécomposables par les acides et se retrouvant, par conséquent, dans le résidu insoluble. Le cas échéant, on aura à en tenir compte dans l'analyse. (V. au sujet de cette recherche, page 2.)

*Traitement du filtrat F.* — Ce filtrat est additionné d'acide sulfureux, puis chauffé à l'ébullition pour éliminer l'excès de cet acide. Ce traitement a pour but de réduire les composés arseniques, à l'état arsénieux, ce qui facilite la précipitation de l'arsenic à l'état de sulfure ; les sels ferriques sont aussi réduits à l'état ferreux ; on évite ainsi la formation d'un précipité de soufre lors du traitement ultérieur par l'acide sulfhydrique. Le liquide est ensuite dilué au volume d'environ 300 c.c. ; il renferme alors à peu près 3 c.c. d'acide chlorhydrique par 100 c.c.

Après l'avoir amené à la température de 60-70°, on y fait passer un courant d'acide sulfhydrique pendant un temps suffisant pour assurer la précipitation complète de tous les métaux des groupes de l'arsenic et du cadmium.

Le liquide devant être très faiblement acide pour obtenir la précipitation complète du sulfure cadmique, il arrive qu'un peu

de zinc se précipite avec les autres métaux. Le précipité est recueilli sur un filtre et lavé complètement<sup>1</sup>. On l'enlève ensuite du filtre, d'abord au moyen d'une spatule en platine, puis à l'aide du jet de la pissette, et on le met en digestion à la température du bain-marie dans une solution fraîchement préparée de sulfure sodique à 10 p. 100. Au bout d'une demi-heure, on filtre en se servant du filtre qui contenait le précipité et on a, d'une part, un filtrat F' contenant l'arsenic et l'antimoine, à l'état de sulfosels et, d'autre part, un précipité C formé des sulfures de bismuth, cuivre, plomb, cadmium, et renfermant parfois du sulfure de zinc.

*Traitement du filtrat F'.* — On acidule par l'acide sulfurique, qui décompose les sulfosels d'arsenic et d'antimoine et précipite les sulfures de ces métaux ; après avoir recueilli ces sulfures sur un filtre, on les dissout dans le moins possible d'eau régale ou d'acide chlorhydrique bromé ; on évapore, s'il y a lieu, à une douce température, puis on ajoute un peu d'acide tartrique en poudre et de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline. Le tartrate formé empêche la précipitation de l'antimoine par l'ammoniaque. On additionne de quelques centimètres cubes de liqueur magnésique, puis d'ammoniaque concentrée dans la proportion de 1/4 du volume total du liquide ; dans ces conditions, l'acide arsénique est précipité à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésique.  $\text{NH}^4 \text{Mg As O}^4$  ; on laisse en repos du jour au lendemain, puis on filtre et on lave avec le moins possible d'un mélange de 1 volume d'ammoniaque concentrée et de 4 volumes d'eau. Le précipité d'arséniate est, après dessiccation, calciné progressivement et transformé en pyroarséniate magnésique  $\text{Mg}^2 \text{As}^2 \text{O}^7$  qu'on pèse.

Le filtrat ammoniacal est acidulé par l'acide chlorhydrique, puis traité par un courant d'acide sulfhydrique qui précipite l'antimoine à l'état de sulfure antimonique qu'on recueille sur

<sup>1</sup> Lorsqu'un précipité doit, après lavage, être enlevé du filtre avant d'être desséché, on se sert avec avantage, pour le recueillir, des filtres en papier durci fabriqués par Schleicher et Schüll. Ces filtres, très résistants, permettent l'enlèvement complet du précipité sans qu'on ait à craindre de déchirer le papier.

un filtre ; on lave à l'eau chargée d'acide sulfhydrique et on verse sur le filtre du sulfure ammonique qui dissout le sulfure antimonique. On reçoit la solution dans un creuset en porcelaine taré, et on évapore à siccité au bain-marie. Puis on verse sur le résidu quelques gouttes d'acide nitrique fumant, on évapore de nouveau, et, finalement, on calcine le résidu formé de  $\text{Sb}^2 \text{O}^3$  qu'on pèse.

*Traitement du précipité C.* — Le précipité formé par les sulfures de plomb, cuivre, cadmium, bismuth (et zinc) est dissous dans de l'acide nitrique de moyenne concentration (densité 1,2). Entre temps, on a traité par le sulfure ammonique la solution tartro-alkaline P de sulfate plombique obtenue précédemment. (V. p. 21.) Le sulfure plombique précipité a été recueilli sur un filtre, et dissous dans l'acide nitrique.

La solution obtenue est réunie à celle qui provient de la redissolution du précipité C, et le tout est évaporé au bain-marie après addition de quelques centimètres cubes d'acide sulfurique dilué au  $1/3$  ; l'évaporation est continuée jusqu'à ce qu'on ne perçoive plus l'odeur de l'acide nitrique. On reprend alors par l'eau qui laisse comme résidu le sulfate plombique. On filtre pour séparer ce dernier, on le lave avec de l'acide sulfurique dilué au  $1/10^e$  jusqu'à enlèvement complet des autres sels métalliques, puis on déplace l'acide sulfurique qui imprègne le filtre par trois ou quatre lavages à l'alcool. On a soin de recueillir l'alcool à part, c'est-à-dire de ne pas le laisser couler dans le premier filtrat. On dessèche, calcine et pèse le sulfate plombique. Pendant la calcination, il y a presque toujours réduction à l'état métallique d'une petite quantité de plomb. Le cas échéant, on transformera ce plomb en sulfate, en le traitant d'abord par quelques gouttes d'acide nitrique dilué ; le nitrate ainsi formé est ensuite calciné avec une ou deux gouttes d'acide sulfurique.

Le filtrat séparé de sulfate plombique est additionné d'ammoniaque en excès, qui précipite le bismuth à l'état d'hydrate basique  $\text{BiO}(\text{OH})$ , qu'on recueille sur un filtre, lave, dessèche

et transforme par calcination en oxyde bismuthique  $\text{Bi}^2\text{O}^3$  qu'on pèse.

Le nouveau filtrat contient le cuivre, le cadmium (et parfois le zinc). Nous considérerons spécialement ce dernier cas. La présence du zinc étant de nature à nuire au dosage du cadmium, on éliminera d'abord ce métal. Pour cela, on neutralise avec soin la solution ammoniacale; puis on ajoute 3 c. c. d'acide chlorhydrique concentré par 100 c.c. de liquide, et on précipite par un courant d'acide sulfhydrique le cuivre et le cadmium, en évitant de prolonger le passage du gaz au delà du temps nécessaire. Les sulfures sont recueillis sur filtre, puis redissous après lavage par de l'acide nitrique de concentration moyenne. Deux cas peuvent ici se présenter, suivant que le cuivre est, ou n'est pas, en quantité suffisante pour faire l'objet d'un dosage par pesée<sup>1</sup>. Dans le premier cas, on ajoute à la solution nitrique un excès d'ammoniaque, puis du cyanure potassique jusqu'à disparition de la coloration bleue due au composé ammoniacal de cuivre. On traite alors le liquide par l'acide sulfhydrique, qui précipite le sulfure cadmique seul; on le recueille sur filtre, on lave le précipité, on le dissout en versant sur le filtre de l'acide chlorhydrique, dilué de moitié et préalablement chauffé; on reçoit la solution dans une capsule de platine tarée, on évapore en présence d'un léger excès d'acide sulfurique, on calcine à température modérée, et on pèse le sulfate cadmique formé.

Dans le filtrat séparé du sulfure cadmique, on détruit le cyanure potassique, en faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique et quelques gouttes d'acide nitrique, puis on précipite le cuivre à l'état de sulfure. La quantité de précipité étant généralement faible, on calcine le sulfure obtenu dans un creuset au contact de l'air; on obtient ainsi un mélange de sulfure cuivreux  $\text{Cu}^2\text{S}$  et d'oxyde cuivrique  $\text{CuO}$  qu'on pèse. Pour calculer la teneur en cuivre, on opère indifféremment comme si l'on avait du sulfure cuivreux ou de l'oxyde cuivrique pur.

<sup>1</sup> Pour le dosage électrolytique du cuivre, v. p. 34.

la teneur en cuivre de ces deux composés étant la même.

On peut aussi, ayant les sulfures de cuivre et de cadmium, séparer les deux métaux, en traitant les sulfures à chaud par de l'acide sulfurique dilué de 5 volumes d'eau. Dans ces conditions, le sulfure cadmique est seul dissous; on filtre pour recueillir le sulfure cuivrique et dans le filtrat convenablement dilué, on précipite le cadmium par l'acide sulfhydrique.

Si la quantité de cuivre est trop faible pour permettre un dosage pondéral, on opère par colorimétrie. Pour cela, on prépare une solution titrée de nitrate cuivrique en dissolvant dans le moins possible d'acide nitrique une quantité connue de cuivre pur. On évapore à peu près à siccité; le résidu est repris par l'eau et la solution est diluée à un volume déterminé dans un matras jaugé. On fera, par exemple, une solution contenant par centimètre cube 1 mg. de cuivre. On prélève à l'aide d'une pipette, 1, 2, 3, etc., c. c. du liquide qu'on place dans une série de tubes en verre gradués, de même diamètre, et, après addition d'une même quantité d'ammoniaque, on dilue au même volume le contenu de tous les tubes. On a ainsi une échelle colorimétrique d'intensité croissante. D'autre part, on évapore à peu près à siccité la solution des nitrates de cuivre et de cadmium (V. p. 24) afin d'éliminer presque tout l'acide nitrique; on reprend par l'eau, on ajoute la même quantité d'ammoniaque que celle qui est employée pour les témoins, puis on dilue dans un tube gradué au même volume que dans les tubes de l'échelle colorimétrique et on compare l'intensité de coloration de la solution ainsi obtenue à celle des différents termes de la série.

Le filtrat séparé du précipité obtenu par l'acide sulfhydrique est utilisé pour le *dosage du fer, de l'aluminium et du manganèse*.

On fait bouillir ce liquide pour éliminer l'acide sulfhydrique dont il est chargé, puis on réoxyde le fer au moyen de quelques gouttes d'acide nitrique concentré.

La prise d'essai étant assez considérable (5 à 10 gr. de minéral), il se peut, surtout si l'on a affaire à un minéral très ferrugineux qu'on soit amené à n'utiliser pour l'analyse qu'une partie de la solution. Le cas échéant, on diluera le

liquide, après réoxydation du fer, à un volume déterminé et on en prélèvera pour l'analyse une quantité exactement mesurée. On basifie le liquide acide au moyen de carbonate sodique jusqu'à ce qu'il prenne une teinte brun-rouge très accentuée, sans que cependant il se produise de précipité permanent. L'addition du carbonate sodique doit se faire avec précaution, surtout lorsque le virage de teinte commence à se produire. On peut se servir d'abord de carbonate solide en poudre ; on terminera en ajoutant goutte à goutte le réactif en solution de plus en plus diluée ; lorsque le terme de la basification est atteint, on ajoute une solution de 2 à 3 gr. d'acétate sodique, et on chauffe à l'ébullition pendant quelques instants. Dans ces conditions, le fer et l'aluminium sont précipités à l'état d'acétates basiques ; le manganèse reste en solution. En fait, il y a presque toujours entraînement par le précipité d'une très petite quantité de manganèse. Pour opérer tout à fait exactement, on redissoudra après lavage à l'eau chaude le précipité dans l'acide chlorhydrique et on précipitera de nouveau le fer et l'aluminium par l'acétate sodique.

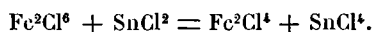
Les liquides contenant le manganèse sont concentrés au volume d'environ 200 c. c., puis traités à l'ébullition par de l'eau de brome en léger excès, qui précipite le manganèse à l'état d'hydrate permanganique brun noir  $MnO(OH)^2$ . Ce précipité entraîne toujours avec lui une certaine quantité des sels existant dans le liquide au sein duquel il a été précipité ; le lavage ne permettant pas une purification complète, on doit redissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique et traiter la solution obtenue, après évaporation de la majeure partie de l'acide, par le carbonate ammonique. On obtient ainsi un précipité de carbonate manganoux  $MnCO^3$  qu'on filtre après dépôt complet. On calcine après dessiccation, dans un creuset de platine au rouge vif et on pèse à l'état d'oxyde manganoso-manganique,  $Mn^3 O^4$ .

Le précipité formé par les acétates ferrique et aluminique est redissous par l'acide chlorhydrique ; dans la solution on précipite le fer et l'aluminium par l'ammoniaque à l'état



d'hydrates qu'on transforme après lavage et dessiccation en oxydes  $\text{Fe}^3\text{O}_3 + \text{Al}^3\text{O}_3$  qu'on pèse. Les oxydes sont redissous à la température du bain-marie dans quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. Dans la solution obtenue, on dose le fer titrimétriquement au moyen du chlorure stanneux.

**Dosage du fer par le chlorure stanneux.** — Le procédé est basé sur la réduction, par le chlorure stanneux, du chlorure ferrique à l'état de chlorure ferreux d'après l'équation :



Lorsque la solution ferrique est suffisamment concentrée et additionnée d'acide chlorhydrique concentré, le terme de l'essai, indiqué par la disparition de la coloration jaune des sels ferriques, s'observe assez nettement pour qu'on puisse s'en tenir au titrage direct, surtout si l'on peut faire usage d'une solution stanneuse assez concentrée. Il n'en est plus de même lorsque, la quantité de fer à doser étant minime, on doit employer une solution de chlorure stanneux de faible concentration. Dans ce cas, on ajoute le réactif en très léger excès, et on titre en retour au moyen d'une solution d'iode, en se servant d'empois d'amidon comme indicateur. Le chlorure stanneux en excès réagit avec l'iode conformément à l'équation :



Nous décrirons plus spécialement ce dernier cas.

*Préparation des solutions ; a. Solution de chlorure stanneux.* — On dissout, à la température du bain-marie, 10 gr. d'étain en feuilles dans de l'acide chlorhydrique concentré ; ensuite on dilue, on filtre et on étend le liquide filtré au volume d'un litre. La solution de chlorure stanneux absorbant assez rapidement l'oxygène, on doit, autant que possible, la conserver à l'abri de l'air. On peut, dans ce but, faire usage du dispositif représenté figure 2.

Le flacon laveur F est chargé d'une solution tartro-alkaline

de sulfate ferreux<sup>1</sup>. On peut aussi, plus simplement, réunir le flacon contenant le chlorure stanneux à une prise de gaz d'éclairage.

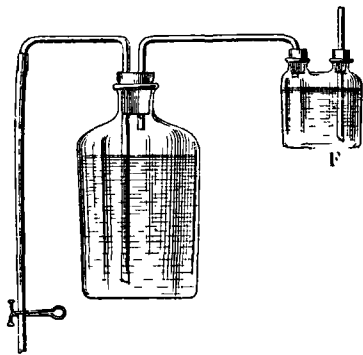


Fig. 2.

b. *Solution titrée de chlorure ferrique.* — On dissout dans l'acide chlorhydrique concentré 5 gr. de fil de clavecin (correspondant à 4<sup>es</sup>,98 de fer pur). Lorsque la dissolution est terminée, on ajoute petit à petit du chlorate potassique en pou-

dre pour transformer le chlorure ferreux en chlorure ferrique. On évapore ensuite à peu près à siccité en présence d'un excès d'acide, afin d'éliminer complètement le chlore et d'assurer la décomposition de tout le chlorate, puis on reprend par quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique et de l'eau et on dilue la solution obtenue au volume d'un litre.

c. *Solution d'iode.* — On dissout dans très peu d'eau 6 à 7 gr. d'iodure potassique<sup>2</sup> puis on ajoute environ 4 gr. d'iode. Grâce à la présence de l'iodure, l'iode se dissout rapidement. Lorsque la dissolution est terminée, on dilue au volume d'un litre. 1 c. c. de la solution correspond à environ 0,2 c. c. de la solution de chlorure stanneux.

d. *Empois d'amidon.* — On délaye 1 gr. d'amidon en poudre, dans quelques centimètres cubes d'eau froide, puis on verse la bouillie obtenue dans 200 c. c. d'eau bouillante. On entretient l'ébullition pendant quelques instants, puis on laisse déposer, de préférence dans un récipient haut et étroit. Au

<sup>1</sup> L.-L. De Koninck. *Traité de Chim. anal. qual. et quant.*, 1894, p. 357.

<sup>2</sup> On s'assurera que l'iodure est exempt d'iodate en en dissolvant dans l'eau et acidulant par l'acide sulfurique dilué. Si l'iodure renferme de l'iodate, il y a mise en liberté d'iode, reconnaissable notamment à la coloration bleue qu'il prend au contact de l'empois d'amidon.

bout de quelques heures, on décante le liquide clair. L'empois d'amidon s'altère assez rapidement. Lorsqu'il n'est pas fraîchement préparé, on doit s'assurer qu'il donne avec une goutte d'eau d'iode une coloration bleue bien nette.

*Mode opératoire. — Titrage de la solution stanneuse.* — On prélève au moyen d'une pipette 50 c. c. de la solution ferrique titrée ; on y ajoute 10 c. c. d'acide chlorhydrique concentré et on chauffe à l'ébullition. On fait alors couler dans le liquide la solution stanneuse, contenue dans une burette graduée, jusqu'à disparition de la teinte jaune des sels ferriques. On dilue au moyen d'eau froide de façon à refroidir rapidement le liquide, puis on ajoute 2 c. c. d'empois d'amidon. On laisse alors couler d'une burette graduée la solution d'iode jusqu'à coloration bleue persistante. Pour déterminer le volume de chlorure stanneux correspondant à l'iode employé, on ajoute au liquide un volume de liqueur d'iode exactement égal à celui que l'on vient d'employer, puis on laisse couler du chlorure stanneux jusqu'à exacte décoloration. Le volume de liqueur stanneuse consommé pour atteindre ce résultat est évidemment égal à celui qui a été employé en excès dans la première phase de l'opération<sup>1</sup>. On a ainsi tous les éléments nécessaires au calcul du titre fer de la solution stanneuse.

*Exemple :* 50 c. c. de la solution de chlorure ferrique renferment 0<sup>gr</sup>,249 de fer. On a employé pour le titrage de ces 50 c. c. 26,3 c. c. de chlorure stanneux. Le titrage en retour a nécessité 1,2 c. c. de solution d'iode correspondant à 0,24 c. c. de chlorure stanneux.

Le nombre de centimètres cubes de chlorure stanneux réellement consommés par le titrage est donc : 26,3 — 0,24 = 26,06 c. c.

Ces 26,06 c. c. correspondent à 0<sup>gr</sup>,249 fer.

Le titre fer de la solution stanneuse est donc :

$$\frac{0,249}{26,06} = 0,009\ 554\ \text{gr. fer}$$

LL. De Koninck. *Traité de Chim. anal. et quant.*, 1894, p. 359.

*Dosage du fer.* — Pour effectuer le dosage du fer, on opère exactement comme pour la détermination du titre de la solution stanneuse. Le titre fer de cette dernière étant connu, il suffit de multiplier ce titre par le nombre de centimètres cubes réellement consommés dans le dosage pour connaître la quantité de fer contenue dans la substance analysée.

**2. Dosage de la chaux, de la magnésie et de l'anhydride carbonique<sup>1</sup>.** — On détermine d'abord l'anhydride carbonique ; puis on dose la chaux et la magnésie dans la solution fournie par cette première opération.

On fait usage de l'appareil suivant : un petit ballon à long col, muni d'un tube latéral tel qu'on en emploie pour les distillations fractionnées, est fermé par un bouchon percé de deux trous dans l'un desquels s'engage un entonnoir à robinet ; dans l'autre passe un tube dont l'extrémité inférieure atteint à peu près le fond du ballon ; l'autre extrémité est raccordée par un tube en caoutchouc muni d'une pince de Mohr à un flacon laveur contenant une solution concentrée d'hydrate potassique. Le tube latéral du ballon communique avec une série de trois éprouvettes d'environ 15 cm. de hauteur et 2 cm. de diamètre. Ces tubes sont chargés d'une solution froide, saturée et limpide d'hydrate barytique. Le dernier est relié à un aspirateur. On introduit dans le ballon 2 à 5 gr. de minerai finement pulvérisé et un peu d'eau ; puis on verse petit à petit par l'entonnoir à robinet 25 c. c. d'acide chlorhydrique dilué au 1/5. L'anhydride carbonique dégagé est absorbé par la baryte avec laquelle il forme un précipité de carbonate barytique. Lorsque le dégagement se ralentit, on chauffe progressivement à l'ébullition le contenu du ballon ; en même temps on fait passer à l'aide de l'aspirateur un courant lent

<sup>1</sup> Si la proportion d'anhydride carbonique est très forte, comme c'est le cas dans les calamines crues, il y a lieu d'effectuer le dosage dans un essai spécial en n'opérant que sur 0<sup>g</sup>,5 de matière. Le dosage combiné de la chaux, de la magnésie et de l'anhydride carbonique tel que nous le décrivons, est surtout applicable à la blende, et, d'une manière générale, aux minerais dont la teneur en anhydride carbonique ne dépasse pas 3 à 4 p. 100.

d'air privé d'anhydride carbonique par son passage à travers le flacon chargé de potasse, afin de balayer l'appareil. Lorsque l'opération est terminée, on filtre rapidement le contenu des tubes à travers un petit filtre plissé; on rince les tubes plongeant dans la baryte et on lave à l'eau chaude le carbonate barytique restant sur le filtre. Si l'on a soin de choisir convenablement son papier à filtrer, l'opération est rapidement terminée, et l'anhydride carbonique de l'air n'occasionne pas d'erreur sensible. Pour plus de sûreté, on peut<sup>1</sup>, pour éviter le contact de l'air, verser dans le filtre 5 c. c. de xylol, qui viennent surnager à la surface du liquide.

Le carbonate barytique est redissous directement sur le filtre par de l'acide chlorhydrique dilué, et la solution obtenue est précipitée à l'ébullition par l'acide sulfurique. On recueille le sulfate barytique formé et on le pèse après dessiccation et calcination.

Pour doser la chaux et la magnésie, on décante à travers un filtre le liquide clair du ballon, on traite le résidu insoluble par une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique, on filtre et on lave le résidu. L'ensemble des liquides filtrés est chauffé à l'ébullition pour éliminer éventuellement un restant d'acide sulfhydrique, puis additionné d'eau de brome pour peroxyder le fer et pour aider à la précipitation du manganèse. On ajoute ensuite de l'ammoniaque exempte de carbonate, qui précipite le fer, l'aluminium et le manganèse; on filtre, et dans le liquide filtré et concentré s'il y a lieu, on précipite à l'ébullition le calcium à l'état d'oxalate au moyen de l'oxalate ammonique. Le précipité est, après lavage et dessiccation, transformé en chaux par calcination au rouge vif dans un creuset de platine.

Dans le filtrat séparé du précipité calcique, on verse du phosphate ammonique, puis de l'ammoniaque concentrée dans la proportion de  $\frac{1}{4}$  du volume du liquide; il se forme un précipité de phosphate ammoniaco magnésique  $\text{NH}^4 \text{Mg PO}_4$  qu'on filtre après dépôt, lave à l'eau ammoniacale et transforme par calcination en pyrophosphate magnésique  $\text{Mg}^2 \text{P}^2 \text{O}^7$  qu'on pèse.

<sup>1</sup> A. Gooch et J. R. Phelps. *Ztsf. f. anal. Chem.*, 9, 356.

3. Dosage de l'anhydride sulfurique. — On traite à la température du bain-marie 5 gr. de minerai par 50 c. c. d'acide chlorhydrique dilué au 1/10°; on décante le liquide sur un filtre. Le résidu est additionné de nouveau d'acide chlorhydrique dilué; après avoir chauffé pendant quelque temps on filtre et on lave à l'eau chaude le résidu insoluble. L'ensemble des liquides acides et des eaux de lavage est concentré par évaporation au volume d'environ 100 c. c.; on neutralise ensuite partiellement l'acide libre au moyen de carbonate sodique pur en poudre, puis on traite à l'ébullition par quelques centimètres cubes de solution de chlorure barytique à 10 p. 100. On recueille le précipité sur un filtre et on achève le dosage d'après les indications données page 18.

4. Recherche et dosage du mercure. — a. *Par voie humide.* — On traite 10 à 20 gr. de minerai finement pulvérisé par l'acide chlorhydrique concentré, à la température du bain-marie, et on ajoute par petites portions du chlorate potassique. Après avoir éliminé par digestion prolongée la majeure partie du chlore, on dilue fortement le liquide, on filtre, et on traite le filtrat par l'acide sulfhydrique. Le précipité est traité par le sulfure ammonique qui dissout les sulfures des métaux du groupe de l'arsenic; les sulfures restants sont lavés soigneusement et enfin traités par l'acide nitrique dilué qui les dissout à l'exception du sulfure mercurique (noir). Celui-ci est séparé par filtration, puis dissous à une température modérée dans de l'acide chlorhydrique additionné d'un peu de brome. Après élimination du brome on ajoute au liquide clair de l'acide phosphoreux en excès et on laisse en repos du jour au lendemain. Dans ces conditions, tout le mercure est précipité à l'état de chlorure mercurieux  $Hg^2 Cl^2$ , qu'on recueille sur filtre taré, lave à l'eau froide et pèse après dessiccation à 100°.

b. *Par voie sèche.* — Dans un tube en verre dur d'environ 60 cm. de longueur, fermé à une de ses extrémités, on introduit successivement une couche de 6 cm. d'oxalate calcique

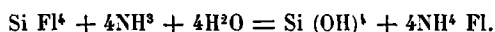
ou de carbonate plombique, une couche de chaux vive, un mélange de 30 à 50 gr. de minerai pulvérisé et de chaux, puis de nouveau une couche de chaux vive granulée et finalement un tampon d'asbeste. L'extrémité ouverte du tube est alors étirée au chalumeau et la partie étirée est recourbée à angle obtus. Le tube est ensuite placé sur la grille d'un fourneau à combustion après avoir été heurté à plat sur une table, de manière à produire un petit canal à la partie supérieure. On engage l'extrémité recourbée dans un petit matras contenant de l'eau de façon que le niveau de l'eau affleure à l'extrémité du tube. On chauffe ensuite le tube au rouge d'avant en arrière. Finalement, on chauffe la partie postérieure; l'anhydride carbonique dégagé entraîne avec lui les vapeurs de mercure vers le récipient où elles se condensent en globules.

Lorsque l'opération est terminée, on casse la partie antérieure du tube et on fait tomber dans le matras, à l'aide de la pissette, le mercure qui y adhère.

Par agitation, on rassemble le mercure en un seul globule qu'on transvase dans un creuset de porcelaine taré. On décante l'eau surnageante, puis on dessèche le globule de mercure; d'abord au moyen de papier à filtrer, puis sous un exsiccateur chargé d'acide sulfurique, finalement on le pèse.

**5. Recherche du fluor.** — On mélange 5 gr. de minerai avec 1 à 2 gr. de silice artificielle ou de verre pilé; le mélange est introduit dans un petit ballon distillatoire dont le bouchon donne passage à un entonnoir à robinet et à un tube plongeant jusqu'au fond du ballon et dont l'extrémité libre, fermée par un bout de tube de caoutchouc muni d'une pince peut, à un moment donné, être mise en communication avec l'air extérieur. Le ballon est relié par son tube latéral à un tube à trois boules (tube de Peligot) ou à un tout petit appareil laveur contenant de l'eau ammoniacale. Par l'entonnoir à robinet on fait arriver de l'acide sulfurique concentré, puis on chauffe modérément. Sous l'action de l'acide, le fluorure contenu dans le minerai est décomposé avec mise en liberté d'acide fluorhy-

drique qui réagit avec la silice pour former du fluorure de silicium, lequel se dégage. Au contact de l'ammoniaque, celui-ci se décompose en donnant un précipité d'acide silicique hydraté (silice gélatineuse) caractéristique :



Vers la fin de l'opération, on relie l'appareil à un aspirateur et on y fait passer un courant d'air pour amener tout le fluorure de silicium dans le tube d'absorption.

### III. — APPLICATIONS DE L'ÉLECTROLYSE A L'ANALYSE DES MINERAIS DE ZINC

Jusqu'ici, la méthode électrolytique n'a guère été employée dans les laboratoires des usines à zinc que pour le dosage du plomb et du cuivre. Dans la plupart des cas même, la quantité de cuivre que l'on peut avoir à doser est tellement minime que l'électrolyse n'est guère applicable.

Différents procédés ont été proposés pour appliquer cette méthode au dosage du zinc ; mais, jusqu'à présent, les procédés titrimétriques sont encore exclusivement en usage dans la pratique industrielle.

Nous donnerons ici quelques détails sur le dosage du plomb et du cuivre :

**1. Dosage du cuivre.** — La solution cuivrique, nitrique ou sulfurique, introduite dans une capsule en platine tarée et reliée au pôle négatif d'une pile, est additionnée de 2 p. 100 de son volume d'acide nitrique concentré (densité 1,4) et soumise à l'action d'un courant dont l'intensité doit être de 0,5 ampère par décimètre carré de surface. Pour s'assurer que tout le cuivre est précipité, on prélève quelques gouttes du liquide et on les additionne d'une goutte de solution de ferrocyanure potassique ; en présence de cuivre, il se produira un précipité brun ou une coloration violacée, suivant qu'il reste



plus ou moins de métal en solution. Le dépôt de cuivre doit être rosé et cohérent ; on le lave sans interrompre le courant jusqu'à ce que les eaux de lavage soient absolument neutres ; on rince à l'alcool, on dessèche ensuite la capsule à 100° et on pèse. L'augmentation de poids correspond au cuivre précipité.

La chaleur et l'agitation du liquide favorisent le dépôt.

**2. Dosage du plomb.** — La solution nitrique, exempte de chlorure, est introduite dans une capsule en platine bien polie puis additionnée de 2 p. 100 de son volume d'acide nitrique concentré (densité 1,36), si l'électrolyse se fait à chaud, de 10 p. 100 si l'on opère à froid<sup>1</sup>. On fera usage d'un courant de 5/100° d'ampère par décimètre carré. Le plomb se dépose sur la capsule reliée au pôle positif de la pile sous forme de peroxyde PbO<sup>2</sup>. Si le dépôt est assez abondant, il est noir ; s'il est très faible, il est brun et irisé. On le lave à l'eau à courant interrompu, jusqu'à ce que les eaux de lavage soient parfaitement neutres. Si des parcelles de peroxyde se détachent pendant le lavage, on les recueille sur un filtre et on les dose après transformation en oxyde par calcination.

La chaleur et l'agitation du liquide accélèrent notablement l'électrolyse. La capsule doit être chauffée à 200° avant d'être pesée, afin que le peroxyde de plomb soit tout à fait anhydre.

Si la proportion d'acide nitrique ajoutée est trop faible, du plomb peut se déposer au pôle négatif ; si l'on prolonge l'électrolyse au delà du temps nécessaire à la précipitation, une partie du peroxyde se redissout ; enfin, si on emploie un courant faible en présence d'une forte proportion d'acide, l'électrolyse se faisant à chaud, le dépôt de peroxyde n'est pas cohérent.

On peut enlever le peroxyde de plomb adhérent à la capsule au moyen d'une solution chaude d'acide oxalique dans de l'acide nitrique dilué.

<sup>1</sup> D'après von Miller et Kiliani, reproduit par L.-L. de Koninck. *Traité de Ch. anal. qual. et quant.* Liège, 1894, p. 527.

## IV. — DÉTERMINATION DE LA PERTE AU GRILLAGE DES BLENDES

Cet essai a pour but de déterminer approximativement la perte de poids que la blende subit par le grillage.

On introduit dans un têt préalablement taré 3 à 5 gr. de blende crue séchée à 100° et on place le tout dans le moufle du fourneau à coupellation, chauffé au rouge cerise. On retire de temps à autre le têt et on brasse la masse à l'aide d'une spatule en platine afin de renouveler les surfaces ; on continue à chauffer jusqu'à ce qu'on ne perçoive plus l'odeur de l'anhydride sulfureux. Vers la fin de l'opération, on porte au maximum la température du moufle. Après refroidissement, on pèse, puis on chauffe de nouveau pendant quelques minutes et on repèse ; le grillage peut être considéré comme complet si la seconde pesée concorde avec la première.

Il est essentiel que le moufle soit chauffé au rouge avant l'introduction du minerai ; on évite ainsi la formation de grandes quantités de sulfates très difficiles à décomposer ultérieurement.

La perte au grillage est généralement comprise entre 10 et 20 p. 100.

## V. — PERTE A LA CALCINATION DES CALAMINES

Les calamines calcinées, telles qu'elles sont fournies aux usines, contiennent toujours une certaine proportion d'anhydride carbonique d'autant plus élevée qu'elles sont plus riches en calcaire. Pour déterminer la perte à la calcination, on chauffe au rouge vif, dans un creuset de platine taré, 2 gr. de matière séchée à 100° jusqu'à ce que deux pesées successives accusent le même poids.

## VI. — DOSAGE A FAIRE AU COURS DU GRILLAGE DE LA BLENDE

Le seul dosage à effectuer pour le contrôle de la marche du grillage est celui du soufre. On opérera d'après les indications données pages 16 et suivantes.

VII. — DÉTERMINATION DES DIFFÉRENTS ÉTATS DE COMBINAISON  
DU SOUFRE DANS LA BLENDE GRILLÉE

La blende grillée renferme toujours une certaine quantité de soufre ; la proportion de cet élément et la nature des combinaisons dans lesquelles il est engagé varient d'après la composition du minerai cru ; plus celui-ci renferme de chaux, de magnésie et de plomb, plus il reste de soufre après grillage. En effet, sous l'action de la température et de l'atmosphère oxydante des fours, la chaux et la plus grande partie de la magnésie et du plomb se transforment en sulfates indécomposables à la température la plus élevée des fours de grillage<sup>1</sup>. La blende grillée peut contenir aussi de petites quantités de sulfates de zinc, cadmium, fer et manganèse ; on y retrouve en outre, des sulfures en proportions variables.

La détermination des différents états de combinaison du soufre dans la blende grillée présente certaines difficultés. D'après Jensch<sup>2</sup>, qui s'est occupé spécialement de la question, on peut arriver à des résultats satisfaisants en opérant de la manière suivante : le minerai grillé réduit en poudre aussi fine que possible est introduit dans un gobelet de verre et recouvert d'eau ; on ajoute ensuite quelques gouttes d'eau oxygénée pour oxyder la petite quantité de sulfite pouvant exister dans la matière ; puis, on additionne d'une solution faiblement acétique d'acétate ammonique et on fait bouillir jusqu'à dissolution des sulfates de calcium, magnésium, fer, plomb, zinc et manganèse. La faible quantité d'acide acétique que contient le réactif favorise la dissolution ; elle est sans action sur les sulfures de zinc et de fer, car on ne perçoit pas l'odeur de l'acide sulfhydrique. Lorsque la mise en solution des sulfates est complète, on filtre, et dans le liquide filtré, on peut doser l'anhydride sulfurique et les différentes bases auxquelles il est combiné.

<sup>1</sup> Voir note 2, p. 16.

<sup>2</sup> Voir E. Jensch. *Zeitschrift für angew. Chem.*, 1894, p. 51.

Le résidu insoluble contient l'ensemble des sulfures. On le fait bouillir avec une solution diluée de soude caustique qui enlève les oxydes de plomb et de zinc et le silicate de zinc, puis avec de l'ammoniaque qui dissout les dernières traces d'oxyde de zinc non enlevées par la soude. Le dernier résidu dans lequel sont concentrés les sulfures, est exempt de sulfates. On traite par l'eau régale 5 gr. de ce résidu de façon à transformer les sulfures en sulfates, et on dose par le chlorure barytique l'acide sulfurique formé.

Dans une seconde prise d'essai on recherche et dose les métaux <sup>1</sup>.

#### VIII. — CRASSES, CENDRES ET OXYDES DE ZINC

On désigne sous ces différentes dénominations les déchets provenant de la galvanisation, de la refonte du zinc précédant le laminage, etc. Les résidus de galvanisation contiennent très souvent une certaine quantité de chlore provenant des produits employés pour le décapage des pièces à galvaniser.

L'analyse comprend les dosages du zinc et du chlore et la recherche de l'étain. Ce dernier provient des soudures que contiennent les zincs de refonte.

La constatation de la présence de l'étain est très importante parce que les crasses de zinc qui contiennent ce métal, même en proportion minime, fournissent un zinc qui ne peut être laminé.

**1. Dosage du zinc.** — On pèse une prise d'essai moyenne de 2<sup>gr</sup>,5 <sup>2</sup>, on l'introduit dans un matras et on ajoute successivement 30 à 40 c. c. d'eau, 5 c. c. d'acide nitrique concentré (densité 1,4) et 15 c. c. d'acide chlorhydrique fumant. Après avoir fait bouillir pendant quelque temps, on évapore à siccité.

<sup>1</sup> Dans les recherches de E. Jensch, le résidu contenant les sulfures ne renfermait plus en fait de métaux que du zinc et du fer.

<sup>2</sup> Voir, au sujet de la prise d'échantillon, p. 88.

Le résidu de l'évaporation est repris par 5 c. c. d'acide chlorhydrique concentré et 50 c. c. d'eau, et, dans la solution obtenue, on fait passer un courant d'acide sulfhydrique qui précipite l'étain, le plomb et le cuivre que la matière peut contenir. Le dosage s'achève exactement comme dans le cas des minerais de zinc proprement dits. (V. p. 2 et suiv.) On opère comparativement en employant une solution contenant à peu près autant de zinc qu'il y en a dans les 2<sup>es</sup>,5 de matière traitée.

2. Dosage du chlore. — On recouvre d'eau un échantillon moyen de 5 gr., puis on ajoute par portions successives de l'acide nitrique de densité 1,2 et on laisse la dissolution se faire à froid. Lorsque tout est dissous (à l'exception du sable, charbon, etc.), on filtre et on titre sans indicateur au moyen d'une solution de nitrate argentique dont 1 c. c. correspond à 0<sup>es</sup>,01 de chlore (47<sup>es</sup>,887 Ag NO<sup>3</sup> par litre). On procède par additions successives de 1 c. c. et on agite vigoureusement après chaque addition afin de provoquer le dépôt rapide du chlorure argentique. Lorsqu'il ne se produit plus de précipité, on fait la lecture et on retranche du chiffre trouvé 0,5 c. c.

En présence d'étain, le dosage direct du chlore est inexact ; le nitrate argentique précipite, en effet, outre le chlore, l'étain sous forme d'un composé d'oxyde stannique et d'oxyde argentique. Dans ce cas, on ajoute à la solution nitrique non filtrée de l'ammoniaque jusqu'à redissolution de l'hydrate zincique formé d'abord, on transvase le liquide dans un matras jaugé de 200 c. c., et on ajoute de l'eau jusqu'au trait de jauge ; puis, après avoir agité soigneusement, on filtre à travers un filtre sec et on prélève 100 c. c. du liquide filtré (= 2<sup>es</sup>,5 de matière). Après avoir acidulé par l'acide nitrique, on titre par le nitrate argentique.

3. Recherche et dosage de l'étain. — On fond dans un creuset de porcelaine couvert 2 gr. de matière avec un mélange de 5 gr. de soufre en fleur et 5 gr. de carbonate sodique sec. Dans ces conditions, l'étain est transformé en sulfo-sel soluble

dans l'eau. La masse fondue est, après refroidissement, épuisée par l'eau chaude. Le liquide obtenu est filtré ; le filtrat contenant tout l'étain à l'état de sulfo-sel est additionné d'acide sulfurique dilué jusqu'à réaction nettement acide ; le sulfo-sel est décomposé avec précipitation de sulfure stannique, mélangé de soufre. Le précipité est recueilli sur un filtre, et lavé avec une solution légèrement acétique d'acétate ammonique ; après l'avoir séché, on le détache aussi complètement que possible du filtre, et on incinère ce dernier dans un creuset de porcelaine taré. On ajoute aux cendres du filtre une ou deux gouttes d'acide nitrique et, après avoir chauffé au rouge, on laisse refroidir ; le précipité est alors réuni aux cendres du filtre et calciné d'abord à température modérée jusqu'à cessation de dégagement d'anhydride sulfureux, puis au rouge vif. Finalement, on laisse refroidir, puis on ajoute une petite quantité de carbonate ammonique solide, et on chauffe ensuite quelque temps encore au rouge vif. Tout l'étain est alors transformé en oxyde stannique  $\text{SnO}_2$  qu'on pèse après refroidissement.

#### IX. — MATTES (ZINC DUR)

On désigne sous le nom de mattes les fonds de bain de galvanisation ou de refonte de vieux zinc dans lesquels le zinc est allié au plomb, au fer et parfois à l'étain. L'analyse se réduit en général au dosage du zinc et à la recherche de l'étain.

1. Dosage du zinc. — Le dosage du zinc se fait exactement comme dans les crasses et oxydes de zinc. (V. p. 38.)

2. Recherche de l'étain. — On dissout de 15 à 20 gr. de mattes dans de l'acide sulfurique dilué au  $1/5$  ; le résidu insoluble contient, outre le plomb et le cuivre, l'étain que la matière peut renfermer. Ce résidu, recueilli sur un filtre, est, après lavage, traité par l'acide chlorhydrique concentré. Dans la solution obtenue, qui contient éventuellement l'étain, on

recherche ce métal au moyen du chlorure mercurique, qui est réduit par le chlorure stanneux à l'état de chlorure mercurieux blanc, insoluble, ou à l'état de mercure (gris), suivant la proportion de chlorure stanneux et de chlorure mercurique en présence.

Le cas échéant, on pourra doser l'étain en suivant la marche indiquée au paragraphe précédent.

## X. — ZINC BRUT

Le zinc brut du commerce contient toujours des impuretés de nature diverse. En première ligne, figurent le plomb, le cadmium et le fer. Il n'est pour ainsi dire pas de zinc qui ne renferme ces trois métaux en plus ou moins grande quantité. Viennent ensuite l'arsenic, l'antimoine, le cuivre, l'étain ; puis le nickel, le cobalt, le soufre, le carbone, le silicium et le phosphore. Parmi tous ces éléments, les seuls qui puissent *pratiquement* faire l'objet d'une détermination quantitative sont le plomb, le cadmium et le fer.

L'étain ne se rencontre que dans le zinc de refonte ; l'arsenic, l'antimoine et le cuivre n'existent dans le zinc qu'en quantité extrêmement faible ; on se borne à en constater la présence. Quant aux autres éléments, nous ne les mentionnons que pour mémoire.

**1. Dosage du plomb, du cadmium et du fer, et recherche du cuivre et de l'étain.** — Le zinc à analyser se présente généralement en lingots ou en feuilles. Dans le premier cas, on fera une prise d'essai moyenne en réunissant des poids égaux de copeaux obtenus par le forage du ou des lingots en quatre ou cinq endroits différents.

Dans une première prise d'essai on dose le plomb et le cadmium de la manière suivante : On traite dans un grand gobelet couvert d'un obturateur 40 gr. de zinc par un mélange d'environ 35 c. c. d'acide sulfurique concentré et 230 c. c. d'eau distillée. On verse l'acide dilué sur le métal par portions

successives afin d'éviter une attaque trop violente. On abandonne ensuite au repos du jour au lendemain.

Le résidu insoluble contient le plomb, la majeure partie du cadmium et une petite quantité de zinc non dissous. On le recueille sur un filtre, et on le lave aussi rapidement que possible avec de l'eau tiède jusqu'à ce que les eaux de lavage soient absolument exemptes de sulfate ; à l'aide du jet de la pissette on fait passer dans un gobelet le résidu lavé, puis on le dissout par l'acide nitrique de moyenne concentration ; si la solution obtenue est opalescente, on peut conclure à la présence de l'étain. Dans ce cas, on évapore à siccité, on reprend par l'eau acidulée d'acide nitrique et on filtre pour séparer l'acide métastannique. Le filtrat limpide, additionné de 2 c. c. d'acide sulfurique concentré, est évaporé au bain-marie jusqu'à élimination aussi complète que possible de l'acide nitrique dont la présence nuirait à la précipitation du sulfate de plomb ; on reprend alors par l'eau, on recueille sur un filtre le sulfate de plomb, et on achève le dosage avec les précautions indiquées à propos du dosage du plomb dans les minerais. (V. p. 23.)

Le filtrat, additionné de 5 c. c. d'acide chlorhydrique concentré, est dilué au volume d'environ 150 c. c., puis soumis à l'action d'un courant d'acide sulfhydrique qui précipite le cadmium et le cuivre. Le précipité obtenu est filtré après dépôt, puis traité à la température du bain-marie par de l'acide chlorhydrique dilué de trois à quatre fois son volume d'eau ou par de l'acide sulfurique dilué de 5 volumes d'eau ; en opérant ainsi, le sulfure de cadmium seul se dissout. On filtre de nouveau, et on met en réserve la solution cadmique que nous désignerons par C.

On peut caractériser le cuivre dans le résidu laissé par l'acide chlorhydrique, en dissolvant ce résidu dans quelques gouttes d'acide nitrique dilué et chaud, et traitant ensuite par l'ammoniaque en excès. En présence de cuivre, on obtiendra une coloration bleue plus ou moins accentuée.

La solution zincique séparée du résidu insoluble contenant le plomb, le cadmium, etc., renferme très souvent un peu de



cadmium. On la dilue au volume de 600 c. c., on ajoute 18 c. c. d'acide chlorhydrique concentré (3 c. c. d'acide par 100 c. c. de liquide) et on soumet à l'action d'un courant lent d'acide sulfhydrique jusqu'à ce que le zinc *commence* à se précipiter. On laisse alors déposer complètement le précipité qui, généralement, est absolument blanc à cause de la prédominance du sulfure zincique, puis on le recueille sur un filtre et on le redissout dans le moins possible d'acide chlorhydrique dilué. La solution obtenue est traitée par l'acide sulfhydrique, afin de précipiter le cadmium qu'elle renferme. Le précipité formé est recueilli après dépôt, redissous dans très peu d'acide chlorhydrique, et la solution est réunie à la solution C. (Voir plus haut.)

On traite le tout par l'acide sulfhydrique qui précipite le cadmium à l'état de sulfure jaune franc. Après avoir laissé déposer la majeure partie du précipité, on le recueille sur un filtre, on le lave et on le redissout dans très peu d'acide chlorhydrique chaud, dilué de son volume d'eau. On recueille la solution dans une capsule en platine tarée, on évapore en présence d'un léger excès d'acide sulfurique, on calcine à température modérée et on pèse le sulfate cadmique formé. Comme contrôle, on peut, si la proportion de cadmium est considérable, redissoudre le sulfate, et reprécipiter le cadmium au moyen du carbonate potassique à l'état de carbonate cadmique qu'on transforme par calcination à haute température en oxyde cadmique Cd O.

2. Dosage du fer. — a. *Dosage titrimétrique.* — On dissout à l'abri de l'air 20 gr. de zinc dans de l'acide sulfurique au  $\frac{1}{5}$  employé en assez grand excès. La dissolution se fait le mieux dans un ballon muni d'un bouchon dans lequel passe un tube recourbé dont l'extrémité plonge dans un vase contenant de l'eau. Lorsque le zinc est dissous, on laisse refroidir complètement le liquide. Le dosage du fer se fait au moyen d'une solution  $\frac{n}{20}$  de permanganate potassique préparée en dissolvant dans un litre d'eau 1<sup>gr</sup>,582 de ce sel cristallisé ; on

contrôlera le titre de la solution au moyen du sel de Mohr ( $2 \text{ Am}^2 \text{ SO}^4, \text{ Fe}^2 (\text{SO}^4)^2 12\text{H}^2\text{O}$ ) qui contient exactement  $1/7$  de son poids de fer. Chaque centimètre cube de la solution  $\frac{n}{20}$  doit correspondre à  $0^{\text{er}},0028$  de fer. On décante dans un gobelet le liquide clair du ballon, on lave deux ou trois fois au moyen d'eau bouillie le résidu noir restant après dissolution du zinc, puis on titre au moyen de la solution de permanganate jusqu'à coloration rose persistante.

En multipliant le titre fer de la solution par le nombre de centimètres cubes employés, on obtient la quantité de fer contenue dans les 20 gr. de zinc soumis à l'essai.

Pour opérer très exactement, on détermine par un essai spécial la quantité de permanganate nécessaire pour produire la coloration rose dans un volume d'eau distillée sensiblement égal à celui de la solution zincique analysée. On déduit le nombre trouvé du nombre de centimètres cubes employés au titrage.

b. *Dosage par pesée.* — On dissout à la température du bain-marie 40 gr. de zinc dans de l'acide sulfurique dilué au  $1/5$  ; lorsque tout le zinc est dissous, on dilue la solution à un volume déterminé, 500 c. c. par exemple. Après refroidissement complet, on filtre sur filtre sec le liquide rendu homogène par agitation ; on prélève 400 c. c. qu'on chauffe à l'ébullition et additionne de quelques gouttes d'acide nitrique concentré ou d'eau de brome pour oxyder le sel ferreux. On ajoute ensuite de l'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité d'hydrate zincique formé d'abord soit entièrement redissous.

Dans ces conditions, le fer est précipité à l'état d'hydrate ferrique, qui est recueilli sur un filtre, lavé deux ou trois fois au moyen d'eau ammoniacale, puis redissous dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On précipite ensuite de nouveau par l'ammoniaque. Cette opération a pour but d'éliminer complètement le zinc qui pouvait être resté mélangé au premier précipité. L'hydrate ferrique est, après lavage à l'eau chaude et dessiccation, transformé par calcination en oxyde  $\text{Fe}^2 \text{ O}^3$  qu'on pèse.

**3. Recherche de l'arsenic et de l'antimoine.** — On introduit dans un matras 50 gr. de zinc et on les recouvre d'eau ; le matras est fermé par un bouchon à deux trous dans l'un desquels s'engage un tube entonnoir dont l'extrémité inférieure plonge dans le liquide ; dans l'autre passe un tube de dégagement relié à un petit appareil barboteur contenant une solution de nitrate argentique. Par le tube à entonnoir on verse petit à petit de l'acide sulfurique dilué chimiquement pur ; l'hydrogène naissant transforme l'arsenic et l'antimoine que le zinc peut contenir en arsenamine et en stibamine qui se dégagent. Au contact du nitrate argentique la stibamine est décomposée avec formation d'un précipité d'antimoniure d'argent  $SbAg^3$  ; l'arsénamine est transformée en anhydride arsénieux  $As^2O^3$  qui reste dissous.

L'opération terminée, on filtre ; dans le filtrat contenant l'arsenic, on décèle cet élément en neutralisant par l'ammoniaque. Il se forme, grâce à la présence du nitrate argentique, un précipité jaune d'arsénite argentique. Celui-ci étant soluble dans l'ammoniaque, on doit veiller à ce que le liquide soit exactement neutre. Le moyen le plus sûr pour obtenir la réaction est de superposer l'ammoniaque au liquide contenant l'arsenic ; on voit alors apparaître le précipité à la zone de contact.

Le résidu insoluble contenant l'antimoine est dissous dans l'acide chlorhydrique bromé ; la solution obtenue est diluée pour permettre au bromure argentique de se séparer ; après filtration, on précipite l'antimoine à l'état de sulfure (rouge orangé).

## XI. — POUSSIÈRES DE ZINC

La valeur commerciale des poussières de zinc s'établit d'après leur pouvoir réducteur. On peut évaluer ce dernier d'après la quantité d'hydrogène que dégage un poids donné de poussières sous l'action de l'acide sulfurique, ou bien encore en faisant réagir les poussières sur une matière oxydante, c'est-à-dire en mesurant directement leur pouvoir réducteur.

a. Procédé gazométrique. — On emploiera avec avantage le volumètre à gaz de Lunge<sup>1</sup> avec tube de réduction construit

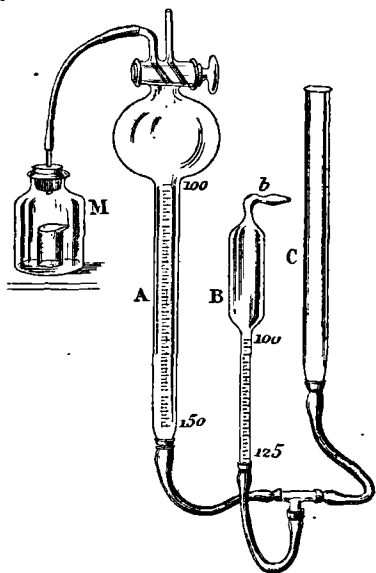


Fig. 3.

pour les gaz humides. Cet appareil rend inutile, pour les mesurages de gaz, l'observation de la température et de la pression barométrique.

Il consiste en trois tubes de verre A, B, C, réunis par leur partie inférieure au moyen de tubes en caoutchouc raccordés aux trois branches d'un tube en T. Les trois tubes sont fixés par des pinces à la tige d'un support. B et C sont soutenus par une double pince qui permet de les déplacer séparément ou simultanément. A est un tube mesureur ou burette élargi en forme de boule à sa

partie supérieure. Cette boule a une capacité un peu inférieure à 100 c. c. Le tube est gradué en dessous de la boule de 100 à 150 c. c. Il est muni d'un robinet à double voie, qui se continue en deux petits tubes dont l'un est vertical, et l'autre recourbé à angle droit. Ce dernier est relié par un tube en caoutchouc à un petit matras M, au fond duquel est soudé un godet.

B est le tube de réduction; sa partie large en forme de pipette, contient à peu près 100 c. c.; le prolongement de cette partie a une capacité de 25 c. c. et porte une graduation en  $1/10$  de c. c.

C est un tube de niveau.

Le tube B contient un volume d'air saturé de vapeur d'eau tel que s'il était sec et ramené à 0° et 760 millimètres de pres-

<sup>1</sup> Voir au sujet de cet appareil : *Berl. Ber.*, 1890, 440; *Zeitschrift f. Angew. Chem.*, 1890, 189; *ibid.*, 1892, 677.

sion, il occuperait exactement 100 c. c. Pour réaliser cette condition, on observe une fois pour toutes la température  $t$  et la pression barométrique  $b$ ; on retranche de cette dernière 1 mm. de mercure si  $t$  ne dépasse pas  $12^\circ$ ; 2 mm. si  $t$  est compris entre 13 et  $19^\circ$ , 3 mm. si  $t$  va de 20 à  $25^\circ$ . Le volume  $V$  de 100 c. c. d'air sec à  $0^\circ$  et 760 mm. de pression est alors donné par la relation :

$$V = \frac{100 (273 + t) 760}{273 (b - f)},$$

dans laquelle  $f$  représente la tension de la vapeur d'eau à  $t^\circ$ .

Si par exemple :

$$\begin{aligned} t &= 18^\circ \\ b &= 755 \text{ mm. (753 corrigé)} \\ f &= 16. \end{aligned}$$

On a pour valeur de  $V$ ,

$$V = \frac{100 (273 + 18) 760}{273 (753 - 16)} = 109,9 \text{ cc.}$$

Après avoir introduit une goutte d'eau en B, on verse du mercure en C jusqu'à ce que le niveau arrive au trait de la graduation de B, correspondant au volume  $V$  calculé par la relation donnée ci-dessus. On recouvre alors d'un carton le tube capillaire  $b$  afin que le tube B ne s'échauffe pas et on scelle  $b$  à la lampe. L'instrument est alors réglé une fois pour toutes.

*Mode opératoire.* — On pèse exactement 0<sup>gr</sup>,4387 de poussières de zinc <sup>1</sup> qu'on introduit dans le matras M en évitant d'en laisser tomber dans le godet. On verse dans ce dernier 8 à 10 c. c. d'acide sulfurique dilué au 1/5, et 3 ou 4 gouttes d'une solution à 2 p. 100 de chlorure platinique <sup>2</sup>. On fait

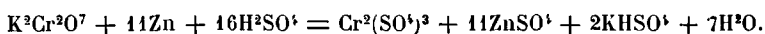
<sup>1</sup> En opérant sur cette quantité, chaque centimètre cube d'hydrogène correspond à  $\frac{2}{3}$  p. 100 de zinc.

<sup>2</sup> L'addition de chlorure platinique a pour but de faciliter l'attaque des poussières par l'acide.

affleurer le mercure au niveau du robinet dans le tube mesureur A, puis on raccorde ce dernier au matras M.

On enlève ensuite un instant le robinet pour mettre l'appareil en équilibre de pression avec l'atmosphère, puis après avoir replacé le robinet de manière à mettre en communication le matras et la burette, on incline le matras de façon à faire arriver l'acide en contact avec la poussière de zinc ; en même temps, on abaisse graduellement le tube de niveau C, afin d'éviter une trop forte pression intérieure par suite du dégagement d'hydrogène. Lorsque la dissolution est terminée, on laisse en repos pendant quinze à vingt minutes pour permettre au gaz de reprendre la température du milieu ambiant. On relève alors le tube C jusqu'à ce que le mercure arrive exactement au niveau du trait 100 de la graduation de B, puis on fait mouvoir simultanément B et C jusqu'à ce que le mercure soit au même niveau dans les tubes A et B, le niveau du mercure en B étant toujours en regard de la division 100. Le gaz étant emprisonné en B de telle façon qu'il occupe le volume qu'il aurait à 0° et 760 mm. de pression s'il était sec, et le gaz de A étant dans les mêmes conditions de pression, etc., la lecture faite en A, donne directement le volume du gaz réduit aux conditions normales. Il faut naturellement que les gaz soient à la même température en A et en B, ce qui a lieu si on a eu soin de prendre la précaution indiquée plus haut. Le nombre de centimètres cubes d'hydrogène constaté à la lecture, multiplié par 2/3, donne directement la teneur centésimale des poussières en métal réducteur.

*b. Méthode titrimétrique (de Drewsen).* — Cette méthode est basée sur la réduction du bichromate potassique en sel chromique par les poussières de zinc en présence d'acide sulfurique dilué, d'après l'équation :



On prépare une solution titrée de bichromate potassique contenant par litre 40 gr. de ce sel cristallisé pur, et une solution de sulfate ferreux à 200 gr. par litre ; cette dernière doit

être rendue fortement acide par addition d'acide sulfurique afin d'éviter l'oxydation.

On détermine d'abord le rapport volumétrique des deux solutions ; pour cela on prélève 25 c. c. de la solution ferreuse auxquels on ajoute quelques centimètres cubes d'acide sulfurique dilué, puis on y laisse couler d'une burette graduée la solution de bichromate, jusqu'à ce qu'une goutte du mélange mise en contact avec une goutte de solution de ferricyanure potassique ne donne plus de coloration bleue ; tout le sel ferreux est alors transformé en sel ferrique. Le rapport des deux solutions étant connu, on introduit dans un gobelet une prise d'essai des poussières à analyser, 5 gr. par exemple, on ajoute 50 c. c. de la solution de bichromate, puis 10 c. c. d'acide sulfurique dilué au  $\frac{1}{5}$  et on laisse s'opérer la réaction en agitant fréquemment. Lorsqu'elle est terminée, ce qui arrive au bout de quinze à vingt minutes, on ajoute de nouveau de l'acide sulfurique, puis on détermine par titrage en retour à l'aide de la solution ferreuse, l'excès de bichromate qui n'a pas été réduit par la poussière de zinc. On ajoute pour cela du sulfate ferreux jusqu'à ce qu'une goutte du liquide donne au contact du ferricyanure potassique une coloration bleue bien distincte. On laisse enfin couler dans le liquide du bichromate potassique jusqu'à ce que la coloration bleue ne se produise plus.

Le nombre de centimètres cubes de solution de bichromate employés au dosage, diminué du nombre de centimètres cubes correspondant au volume de sulfate ferreux consommé par le titrage en retour, donne le volume de bichromate réduit par la poussière de zinc. La quantité de bichromate contenue dans ce volume, multipliée par 0,66143, donne la quantité de zinc métallique contenue dans la matière analysée.

## XII. — CENDRES PLOMBEUSES BRUTES DES FOURS A ZINC

On désigne sous ce nom le résidu fixe restant dans les creusets après la distillation du zinc.

## 50 CENDRES PLOMBEUSES BRUTES DES FOURS A ZINC

Les cendres brutes contiennent, outre du charbon non brûlé et des cendres de charbon, tous les constituants non volatils qui accompagnent le zinc dans ses minerais, et notamment le plomb et l'argent. L'analyse se réduit au dosage de ces deux métaux, les seuls qui servent à établir la valeur commerciale des cendres.

**1. Dosage du plomb.** — On attaque 3 gr. d'un échantillon moyen aussi finement broyé que possible, par 5 c. c. d'acide nitrique concentré (densité 1,4). Lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes, on évapore à siccité, après addition de 15 c. c. d'acide chlorhydrique concentré. Le résidu de l'évaporation est mouillé par 5 c. c. d'acide chlorhydrique concentré et repris par 50 c. c. d'eau ; on fait bouillir, on décante sur filtre et on renouvelle le lavage par décantation à l'eau chaude jusqu'à ce que tout le chlorure de plomb soit dissous. Dans la solution obtenue, on fait passer un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à précipitation complète du plomb et des métaux qui l'accompagnent. Le précipité est amené sur un filtre, et traité, après lavage, par une solution chaude fraîchement préparée de sulfure sodique à 10 p. 100, afin d'enlever les sulfures des métaux du groupe de l'arsenic ; le résidu est introduit avec le filtre dans un petit matras et traité par 10 c. c. d'acide nitrique dilué ; dans ces conditions, le plomb est transformé en nitrate qui se dissout ; on filtre, et on dose le plomb à l'état de sulfate, en suivant le procédé détaillé à propos de l'analyse des minerais. (V. p. 19 et suiv.)

On peut aussi soumettre à l'électrolyse la solution de nitrate plombique. (V. p. 35.)

**2. Dosage de l'argent.** — On introduit 25 gr. de cendres brutes dans un creuset en fer servant au dosage du plomb par voie sèche. On place le creuset dans le four à vent (ou dans le four à gaz) en l'inclinant de façon que l'air y ait facilement accès, et on chauffe *modérément* en renouvelant de temps en temps les surfaces à l'aide d'une tige en fer. Ce grillage a pour



but de brûler tout le charbon et de rendre possible une fusion ultérieure. Lorsque la combustion est complète, on retire le creuset et on le laisse refroidir, puis on verse les cendres grillées sur une feuille de papier glacé, on y ajoute 10 à 15 gr. de litharge, et on mélange avec les fondants employés pour les essais de plomb. On introduit le tout dans le creuset et on continue l'opération exactement comme s'il s'agissait d'un dosage d'argent dans un minerai. (V. p. 12.)

### XIII. — CENDRES PLOMBEUSES LAVÉES

Les cendres brutes, telles qu'on les retire des creusets, doivent, avant d'être livrées aux usines à plomb, subir une préparation mécanique qui les enrichit, notamment en plomb et en argent. Par cette opération, les parties légères (charbon, matières siliceuses, etc.) sont éliminées ; on les désigne sous le nom de : *stériles* ou *refus*. Les parties métalliques denses sont recueillies à part ; elles portent le nom de *cendres plombeuses lavées*.

La connaissance de la composition des cendres lavées est importante parce qu'elle entre en ligne de compte pour la formation des lits de fusion des fours à plomb, dans lesquels ces cendres sont traitées.

L'analyse comprend les déterminations des constituants suivants : charbon, matières siliceuses, arsenic, antimoine, plomb, argent, cuivre, zinc, fer, alumine, chaux, magnésie et soufre.

**1. Dosage du plomb et de l'argent.** — On dose ces métaux par voie sèche exactement comme dans les minerais. Il arrive souvent, à cause de la grande quantité de fer que les cendres contiennent, qu'il reste dans le creuset un résidu pâteux pouvant retenir des globules de plomb. Lorsque ce cas se présente, on ajoute à ce résidu 20 à 30 gr. de fondant<sup>1</sup> et on soumet

<sup>1</sup> Voir *Dosage du plomb*, p. 10.

de nouveau à la fusion de façon à rassembler au fond du creuset les globules de plomb disséminés dans la masse.

**2. Dosage du carbone, des matières siliceuses et des métaux autres que le plomb et l'argent.** — On traite 3 gr. de cendres finement pulvérisées par 10 c. c. d'acide nitrique de densité 1,4 et 20 c. c. d'acide chlorhydrique concentré et on évapore à siccité; on reprend par 5 à 10 c. c. d'acide chlorhydrique et de l'eau chaude; on filtre à chaud sur deux filtres de même poids emboîtés l'un dans l'autre; on lave à l'eau bouillante jusqu'à élimination complète du chlorure de plomb. Le résidu insoluble se compose de matières siliceuses et de carbone. Après dessiccation à 100°, on déboîte les deux filtres, et on calcine dans un creuset fermé et entouré de fragments de coke le filtre chargé du résidu. On a, après calcination, un poids P représentant la somme des matières siliceuses, du charbon des cendres et du charbon du filtre. Enlevant alors le couvercle, on calcine au contact de l'air. Le poids P' du résidu restant après cette opération correspond aux matières siliceuses.

On a, d'autre part, calciné en creuset fermé, dans les mêmes conditions que ci-dessus, le deuxième filtre, et pesé le charbon restant, dont le poids est égal à celui qu'a laissé la carbonisation de l'autre filtre. Soit  $p$  ce poids. Le poids du charbon contenu dans les cendres analysées est donné par la relation  $P - (P' + p)$ .

La solution acide séparée des matières siliceuses et du charbon est traitée par l'acide sulfhydrique. Dans le précipité de sulfures obtenu, on dose l'arsenic, l'antimoine et le cuivre d'après la méthode détaillée à l'analyse des minerais. (V. p. 19.)

Le nouveau filtrat est utilisé pour le dosage du zinc, du fer, de l'aluminium, de la chaux et de la magnésie.

La grande quantité de fer que renferment les cendres lavées ne permet pas de doser le zinc à la manière ordinaire; la proportion de zinc retenue par l'hydrate ferrique serait trop considérable. On opère avantageusement de la manière suivante: le

liquide chargé d'acide sulfhydrique est additionné de 10 gr. d'acétate ammonique, puis d'ammoniaque diluée, jusqu'à ce que le précipité blanc, formé d'abord, vire au gris par suite de la précipitation d'un peu de sulfure ferreux; on ajoute alors de l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à ce que le précipité soit redevenu blanc, puis de nouveau de l'ammoniaque jusqu'à réapparition de la teinte grise. On laisse déposer le précipité qui doit contenir tout le zinc, on le filtre et on le lave avec de l'eau chargée d'acide sulfhydrique et additionnée de 2 p. 100 d'acide acétique. On s'assure qu'en ajoutant au filtrat un peu d'ammoniaque diluée il se produit un nuage *noir* disparaissant par agitation; si l'on obtenait une opalescence *grisâtre* persistante, cela indiquerait que tout le zinc n'a pas été précipité. Dès qu'on est certain de la précipitation complète du zinc, on redissout le précipité dans 40 c. c. d'acide chlorhydrique dilué au 1/4; on fait bouillir pour éliminer l'acide sulfhydrique, puis on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique concentré pour réoxyder la petite quantité de fer qui accompagne le zinc. Le liquide est, après refroidissement partiel, transvasé dans un matras jaugé de 300 c. c.; on ajoute 60 c. c. d'ammoniaque concentrée, puis on dilue jusqu'au trait de jauge. Après refroidissement complet, on agite pour rendre le liquide homogène et on filtre à travers un filtre sec. On prélève 100 c. c. de la solution et on titre le zinc au moyen du sulfure sodique par comparaison avec un « titre » d'une richesse en zinc analogue à celle des cendres analysées. Le faible précipité d'hydrate ferrique resté sur le filtre est redissous dans l'acide chlorhydrique, et le liquide obtenu est réuni à la solution principale contenant la majeure partie du fer, l'alumine, la chaux et la magnésie. On dose ces différentes bases en précipitant successivement le fer et l'alumine par l'ammoniaque, la chaux par l'oxalate ammonique et la magnésie par le phosphate ammonique. (V. *Analyse des minerais*, p. 30.)

La méthode qui vient d'être décrite pour la séparation du fer et du zinc est très recommandable lorsqu'il s'agit de doser de petites quantités de zinc à côté de grandes quantités de fer.

**Dosage du soufre.** — On fond dans un creuset de porcelaine 1 à 2 gr. de cendres lavées, avec 5 à 10 gr. d'un mélange de nitrate potassique et de carbonate sodico-potassique dans la proportion de 2 parties du premier pour 3 du second. Lorsque la désagrégation est complète, on laisse refroidir le creuset, puis on délaye la masse dans l'eau chaude et on fait passer dans la solution alcaline un courant d'anhydride carbonique qui précipite le plomb entré en solution ; on filtre, on lave le résidu avec de l'eau chaude et on achève le dosage par le chlorure barytique, comme s'il s'agissait du dosage du soufre dans une blende brute. (V. p. 16 et suiv.)

#### XIV. — HOUILLES

Les déterminations les plus usuelles sont : les dosages de l'humidité, des matières volatiles et du rendement en coke, des cendres et du soufre ; s'il s'agit de charbons de chauffe, on se borne à doser le soufre volatil qui se transforme par combustion en anhydride sulfureux et anhydride sulfurique. Le dosage du soufre total n'a d'importance que lorsque le charbon est en contact direct avec le minerai ; c'est le cas pour la houille employée comme réductif. Le chimiste peut aussi avoir à se prononcer sur le pouvoir calorifique et sur la nature des cendres.

**1. Dosage de l'humidité.** — On tare un système de deux verres de montre à bords rodés, s'appliquant exactement l'un sur l'autre, et réunis au moyen d'une pince en laiton. On verse sur un des deux verres environ 5 gr. de houille grossièrement pulvérisée et on tare le tout. Enlevant alors la pince, on porte les deux verres de montre à l'étuve, en ayant soin de ménager entre eux une légère ouverture. On chauffe pendant deux heures à 100 ou 105°<sup>1</sup>. Après refroidissement sous l'exsiccateur,

<sup>1</sup> Il est prudent de ne pas dépasser cette température, la houille pouvant perdre certains composés volatils ou absorber de l'oxygène.

on reporte sur la balance; la différence des tares correspond à l'humidité dégagée.

Si l'on a affaire à du coke, on peut élever la température à 110° ou même 120°, ce qui permet d'effectuer la dessiccation beaucoup plus rapidement.

**2. Dosage des cendres.** — On pèse dans une petite capsule plate en platine tarée, désignée sous le nom d'incinérateur, 1 à 3 gr. de houille finement pulvérisée. L'incinération se fait le mieux dans un four à moufle. Si celui-ci est froid, on y introduit la prise d'essai, puis on élève graduellement la température au rouge. Dans ces conditions, les matières volatiles se dégagent lentement sans s'enflammer et on n'a pas à craindre de pertes par projection, ou par boursoufflement de la matière. En outre, le carbone restant après le départ des matières volatiles ne se concrète pas et la combustion s'opère rapidement. Si le four est déjà chauffé au rouge avant l'introduction de l'essai, on doit avoir soin de placer d'abord l'incinérateur à l'entrée du moufle, de façon à permettre aux matières volatiles de se dégager doucement; puis, on l'avance peu à peu de manière à obtenir une chauffe progressive. Pour s'assurer que l'incinération est complète, on peut procéder par pesées successives; on peut aussi, lorsque la combustion paraît terminée, retirer l'incinérateur et, après refroidissement, verser sur les cendres un peu d'alcool; s'il reste encore des particules charbonneuses, elles apparaissent nettement à la surface de la masse. On enflamme alors l'alcool, puis on continue l'incinération.

*Observation.* — Il y a lieu de remarquer qu'un même charbon peut, suivant les conditions de l'incinération, donner des cendres de nature et de quantité variables. La température plus ou moins élevée, l'accès plus ou moins facile de l'air, la proportion de chaux transformée en sulfate, ou de pyrite transformée en oxyde, sont autant d'éléments qui peuvent influencer sur le résultat de l'essai. Toutefois, d'après Muck<sup>1</sup>, les varia-

<sup>1</sup> Fresenius. *Zeitschrift f. anal. Chim.*, XIX, 135.

tions produites par ces différentes causes ne dépassent guère 0,2 p. 100.

**3. Dosage des matières volatiles et du coke.** — Les résultats qu'on obtient dans le dosage des matières volatiles varient notablement suivant l'importance de la prise d'essai, la nature du creuset employé et surtout la manière de chauffer.

D'après Muck<sup>1</sup>, on peut obtenir des résultats constants en opérant de la manière suivante : on chauffe dans un creuset de platine d'au moins 3 cm. de hauteur, muni d'un couvercle s'appliquant exactement sur les bords, au maximum 1 gr. de houille. Avec les charbons qui se boursoufflent fortement, on emploiera une quantité plus faible. On dispose le creuset sur un triangle en fil de platine de façon que le fond soit à 3 cm. de l'ouverture d'un brûleur de Bunsen muni de sa cheminée ; la flamme du brûleur doit avoir au moins 18 cm. de hauteur. On chauffe jusqu'à disparition de flamme entre le couvercle et les bords du creuset. En se conformant à ces prescriptions, on arrive à des résultats suffisamment concordants.

Le résidu fixe, restant dans le creuset après le départ des matières volatiles, est formé par le coke et les cendres. En tenant compte du poids de ces dernières, on calcule aisément la teneur en coke.

*Observation.* — Si le dosage des matières volatiles est fait sur la houille non desséchée, on doit évidemment tenir compte de l'humidité dans le calcul des résultats de l'essai.

**4. Dosage du soufre.** — a. *Soufre total.* — *Méthode d'Eschka modifiée par Hundeshagen*<sup>2</sup>. — On fait un mélange intime de 0<sup>gr</sup>,5 à 1 gr. de charbon finement pulvérisé et de une fois

<sup>1</sup> F. Muck. *Chem. Beiträge zur Kenntniss der Steinkohlen*. Bonn, 1876, p. 14.

<sup>2</sup> Hundeshagen (*Chem. Zeitung*, 1892, p. 1070) a démontré qu'avec les charbons riches en soufre volatil, la méthode d'Eschka, dans laquelle on emploie un mélange de carbonate sodique et de magnésie, expose à des erreurs notables. D'après l'auteur, le carbonate sodique devenant complètement anhydre à basse température, n'absorbe plus assez énergiquement les composés du soufre qui prennent naissance pendant l'opération ; en outre, le sulfure sodique qui se forme

et demie son poids d'un mélange de 2 parties de magnésic et 1 partie de carbonate potassique déshydraté, ou de 2 parties de magnésic, 1/2 partie de carbonate sodique sec et 1/2 partie de carbonate potassique déshydraté. On introduit le tout dans un creuset de platine et on ajoute une couche de 0<sup>sr</sup>,25 à 0<sup>sr</sup>,50 du mélange alcalin. On dispose le creuset sur un carton en asbeste perforé, en lui donnant une inclinaison convenable pour faciliter l'accès de l'air. On chauffe de façon que le fond seul du creuset soit porté au rouge. La combustion dure environ une demi-heure. On l'accélère en brassant fréquemment la masse à l'aide d'un gros fil de platine. Lorsqu'elle est terminée, on retire la lampe, on laisse refroidir, puis, à l'aide d'eau chaude, on transvase le contenu du creuset dans un gobelet; on ajoute de l'eau de brome en léger excès pour oxyder la petite quantité de sulfite qui peut exister dans la masse, puis on fait bouillir, on filtre et on lave à l'eau chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage soient exemptes de sulfate; le liquide filtré est chauffé à l'ébullition pour éliminer l'excès de brome, puis traité, toujours, à chaud, par une solution bouillante de chlorure barytique, qui précipite tout le sulfate à l'état de sulfate barytique grenu, se déposant rapidement. Lorsque le liquide s'est éclairci, on filtre, on lave le précipité à l'eau chaude, d'abord par décantation, puis sur le filtre jusqu'à ce que les eaux de lavage ne se troublent plus par le nitrate argentique; puis on le sèche, on le calcine et on le pèse.

On peut aussi, au lieu d'employer l'eau de brome, traiter la masse par de l'acide chlorhydrique bromé en léger excès. La solution filtrée est débarrassée du brome en excès par ébullition et traitée par le chlorure barytique comme dans le premier cas.

est facilement décomposable par l'anhydride carbonique humide. Le carbonate potassique, au contraire, retient de l'eau même à température élevée, et absorbe énergiquement l'acide sulfhydrique en formant du sulphydrate potassique et de l'anhydride carbonique. L'absorption de l'acide sulfhydrique est encore favorisée par ce fait que le carbonate potassique au contact de la magnésic et de l'humidité se transforme dans une certaine mesure en hydrate, ce qui n'est pas le cas pour le carbonate sodique.

*Observation.* — La magnésie et le carbonate potassique peuvent renfermer des sulfates, dont il y a lieu, éventuellement, de tenir compte dans les résultats de l'essai.

b. *Soufre volatil.* — On désigne sous ce nom la partie du soufre contenu dans les houilles qui se transforme par la combustion en anhydride sulfureux et anhydride sulfurique. On peut le doser en brûlant le charbon dans un courant d'oxygène et recueillant les gaz sulfureux formés dans de l'eau oxygénée<sup>1</sup>. On fait usage de l'appareil suivant : un tube à combustion en verre dur de 50 à 60 cm. de longueur et de 15 mm. de diamètre (fig. 4) est recourbé à la partie anté-

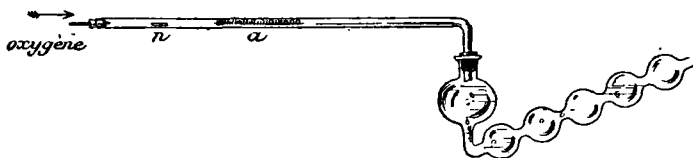


Fig. 4.

rieure et raccordé à un appareil d'absorption contenant environ 20 c. c. d'eau oxygénée. La nacelle *n* contient la prise d'essai (0,5 à 1 gr.). La partie antérieure du tube est chargée d'asbeste *a* ; l'extrémité opposée est réunie à un gazomètre contenant de l'oxygène.

Le tube étant placé sur la grille d'un fourneau à combustion, on commence par chauffer au rouge la partie antérieure qui contient la couche d'asbeste ; puis, après avoir établi un courant lent d'oxygène, on chauffe progressivement la nacelle qu'on amène finalement au rouge.

L'anhydride sulfureux dégagé est entraîné par le courant gazeux dans le tube d'absorption où il est transformé en acide sulfurique au contact de l'eau oxygénée. Lorsque l'opération est terminée, on transvase le contenu du tube dans un gobelet de verre et on dose l'acide sulfurique, soit par précipitation au

<sup>1</sup> Fischer. *Zeitschrift f. ang. Chem.*, 1893, p. 677.



moyen du chlorure barytique, soit par titrimétrie, en se servant d'une solution déci-normale de soude caustique.

**5. Détermination du pouvoir calorifique.** — a. *Par le calcul, d'après les données de l'analyse élémentaire.* — On peut établir avec une certaine approximation le pouvoir calorifique des combustibles, en se basant sur les résultats de l'analyse organique élémentaire. On considère pour cela les combustibles comme essentiellement formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, et on admet que l'oxygène se dégage à l'état d'eau pendant la combustion. L'oxygène et la quantité d'hydrogène nécessaire à sa transformation en eau n'interviennent donc pas dans la production de la chaleur. Il y a en outre à tenir compte de la quantité de chaleur nécessaire à la volatilisation de l'eau. Cela étant, le pouvoir calorifique c'est-à-dire le nombre de calories dégagées par la combustion d'une partie en poids du combustible, est donné par la relation :

$$\frac{8080C + 34\ 180 \left( H - \frac{1}{8} O \right)}{100} - \frac{9H + W}{100} = 619 \text{ cal.}$$

dans laquelle :

- H est la proportion centésimale de l'hydrogène contenu dans le combustible ;
- O la proportion centésimale de l'oxygène contenu dans le combustible ;
- C la proportion centésimale du carbone contenu dans le combustible ;
- W la proportion centésimale d'humidité ;
- 8 080 l'effet calorifique absolu du carbone ;
- 34 180 — — l'hydrogène ;
- 619 le nombre de calories correspondant à la vaporisation d'un gramme d'eau (humidité et eau provenant de la combustion de l'hydrogène).

Cette formule, dont l'application suffit pour les déterminations pratiques, n'est pas l'expression exacte de la vérité. Elle suppose, en effet, que le carbone et l'hydrogène sont brûlés à l'état d'éléments libres ; or, en fait, ces éléments sont engagés

dans des combinaisons très diverses qui, en brûlant, ne dégagent pas toujours les mêmes quantités de chaleur.

Pour doser le carbone et l'hydrogène dans les combustibles, on chauffe au rouge dans un courant d'oxygène une prise d'essai introduite dans un tube en verre dur, et on recueille l'eau et l'anhydride carbonique formés, dans des tubes contenant respectivement du chlorure calcique granulé et une solution de potasse caustique et préalablement tarés. La partie antérieure du tube est chargée de chromate de plomb granulé, destiné à compléter éventuellement l'oxydation des produits carbonés et hydrogénés, et à retenir à l'état de sulfate de plomb l'anhydride sulfureux dégagé pendant la combustion.

L'analyse élémentaire de la houille sera faite de préférence sur la matière non desséchée ; la houille desséchée est, en effet, hygroscopique et peut absorber de l'humidité pendant les manipulations préalables à la combustion. On tient naturellement compte de l'humidité qu'on détermine dans un essai spécial.

Pour la description détaillée des appareils et la conduite de l'opération, nous renvoyons aux traités spéciaux. (V. notamment R. Fresenius : *Traité d'analyse quant.*, 6<sup>e</sup> éd. fr., 1891.)

*b. Évaluation du pouvoir calorifique par détermination directe de la chaleur de combustion au moyen de la bombe calorimétrique.* — Le procédé consiste à mesurer l'élévation de température produite dans un calorimètre par la combustion d'un poids déterminé de combustible dans une atmosphère d'oxygène comprimé ; on établit ensuite par le calcul le pouvoir calorifique de la substance étudiée.

Cette méthode est d'une exécution beaucoup plus rapide que la précédente qui nécessite l'analyse élémentaire du combustible, opération très longue et très délicate, et exigeant un matériel compliqué ; elle est, en outre, reconnue plus exacte.

Plusieurs bombes calorimétriques ont été proposées dans ces dernières années, notamment par Berthelot et Vieille, Hempel,

Mahler et Fischer<sup>1</sup>. C'est Berthelot qui en a indiqué le principe.

L'appareil de Mahler<sup>2</sup> (fig. 5) se compose essentiellement d'une bombe ou obus en acier B, d'un calorimètre D, d'une enveloppe isolatrice A et d'un agitateur S.

L'obus a une capacité de 634 c.c. et une épaisseur de paroi de 6 mm. Il est nickelé extérieurement et recouvert inté-

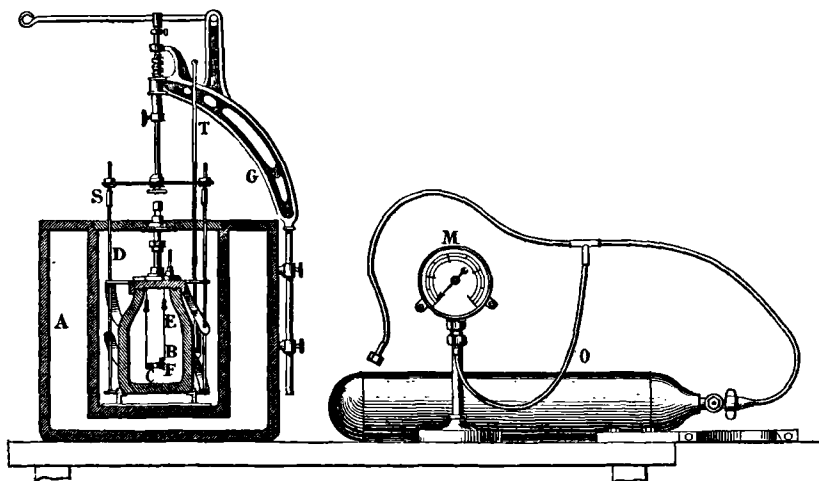


Fig. 5.

rieurement d'une couche d'émail destinée à le préserver contre l'action corrosive de l'acide nitrique qui se produit toujours pendant la combustion.

La fermeture de l'obus se fait par un bouchon à vis qui vient serrer une rondelle de plomb. Le bouchon porte un robinet à vis conique qui sert à l'introduction de l'oxygène ; il est traversé par une électrode isolée prolongée à l'intérieur par une tige de platine E. Une autre tige de platine également fixée au bouchon supporte une capsule plate C dans laquelle on place

<sup>1</sup> Voir notamment pour la description détaillée de ces appareils : *Bull. de la Société industrielle de Mulhouse*, 1891, p. 577. — *Le Génie civil*, 1892, p. 197. — *Zeitschrift f. angew. Ch.*, 1892, p. 389 et 595. — *Fischer. Taschenbuch für Feuerungstechniker*, 1893, p. 61.

<sup>2</sup> *Le Génie civil*, 1892, 197.

le combustible. On enflamme ce dernier en le mettant en contact avec une petite spirale en fer F qu'un courant électrique brûle au moment voulu. Un thermomètre T permet de lire la température au  $1/100$  de degré.

L'oxygène nécessaire à la combustion est emprunté à un réservoir O renfermant le gaz comprimé. La pression convenable pour la combustion de 1 gr. de houille est de 25 atmosphères au plus.

*Mode opératoire.* — On pèse dans la capsule C 1 gr. du combustible à essayer ; on ajuste le fil de fer F destiné à servir d'amorce, puis, après avoir introduit le tout dans l'obus, on serre fortement le bouchon de la chambre de combustion. On met ensuite le robinet de l'obus en communication avec le réservoir à oxygène ; le robinet de celui-ci étant ouvert avec précaution, on laisse arriver le gaz dans l'obus jusqu'à ce que le manomètre indique une pression de 25 atmosphères. On ferme alors le robinet du réservoir à oxygène et celui de l'obus.

Le charbon ne doit pas être trop finement pulvérisé et l'introduction de l'oxygène dans l'appareil doit se faire lentement afin de ne pas soulever la matière qui se trouve dans la capsule.

L'obus ainsi préparé est placé dans le calorimètre ; on met le thermomètre et l'agitateur en place, puis on verse dans l'appareil un volume d'eau déterminé. Le liquide est ensuite agité quelques instants afin de mettre tout le système en équilibre de température avec le milieu ambiant. On note la température de minute en minute afin de déterminer la loi que suit le thermomètre avant l'inflammation, puis on établit le courant en plaçant une des électrodes d'une pile sur une borne communiquant avec la tige de platine E, tandis qu'on touche avec l'autre électrode un point du robinet de l'obus. Dès que le courant est établi, l'inflammation se produit ; on note la température une demi-minute après le commencement de la minute où a eu lieu la mise à feu, puis à la fin de la minute

et on continue les observations de minute en minute jusqu'au moment où le thermomètre commence à baisser régulièrement. On prolonge encore les observations pendant cinq minutes afin de fixer la loi que suit le thermomètre après le maximum.

On a alors les principaux éléments du calcul et en particulier de la correction due à la perte de chaleur que le calorimètre a éprouvée pendant l'opération. Cette correction s'effectue d'après la règle suivante : 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° de la température du maximum. Si la différence est supérieure à 1° mais inférieure à 2°, le chiffre qui représente la loi de décroissance au moment du maximum diminué de 0,005 donne encore la correction cherchée.

Pendant toute la durée de l'opération, on doit avoir soin de faire fonctionner régulièrement l'agitateur.

Lorsque l'essai est terminé, on ouvre d'abord le robinet à vis, puis l'obus lui-même. On lave avec un peu d'eau l'intérieur de l'obus de façon à recueillir l'acide nitrique formé pendant l'opération (la proportion d'acide entraînée par le courant d'oxygène est négligeable) et on dose titrimétriquement cet acide.

Le pouvoir calorifique C est donné par la relation :

$$C = \Delta (P + P') - (0,23 p + 1,6 p')$$

dans laquelle

- $\Delta$  est 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 nitrique constaté ;
- $p'$  le poids de la spirale en fer ;
- 0,23 la chaleur de formation d'un gramme d'acide nitrique dilué ;
- 1,6 la chaleur de combustion d'un gramme de fer.

Cette formule ne tient pas compte de la petite quantité d'acide sulfurique produite aux dépens du soufre contenu dans la houille; pratiquement, l'erreur est négligeable. On peut, du reste, tenir compte de la quantité de chaleur dégagée par cette formation d'acide sulfurique; elle est de  $0^{\text{cal}},73$  par gramme de  $\text{H}^{\text{e}}\text{SO}^{\text{e}}$ .

Pour déterminer l'équivalent en eau  $P'$  du système, on peut opérer de la manière suivante : on brûle dans l'obus un poids connu, 1 gr. par exemple, d'une matière pure, de la naphthaline<sup>1</sup>, par exemple, avec 2 300 gr. d'eau dans le calorimètre.

On brûle ensuite  $0^{\text{gr}},800$  de naphthaline avec 2 100 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 du système.

*Exemple numérique* de détermination du pouvoir calorifique d'un combustible.

Poids de matière employé : 1 gr.

Poids de l'eau contenue dans le calorimètre, 2 200 gr.

Équivalent en eau de l'obus et des accessoires, 481 gr.

L'appareil étant préparé pour un essai, on laisse la température s'équilibrer pendant quelque temps, puis on met en marche un compteur de minutes et on note les températures comme suit :

#### PÉRIODE PRÉLIMINAIRE

0 minute . . . . .	10°21
1 — . . . . .	10°23
2 — . . . . .	10°24
3 — . . . . .	10°24
4 — . . . . .	10°25
5 — . . . . .	10°25

<sup>1</sup> La naphthaline doit être agglomérée par un commencement de fusion; sans cette précaution, une partie de cette substance très légère serait éparpillée par le courant d'oxygène amené dans l'obus et pourrait échapper à la combustion.

$\Delta = \frac{10^{\circ}25 - 10^{\circ}23}{5} = 0^{\circ}004$ . (Allure ascendante que suit le thermomètre pendant cette période.)

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

$\Delta_1 = \frac{13^{\circ}84 - 13^{\circ}78}{5} = 0^{\circ}012$ . (Allure descendante que suit le thermomètre après la combustion.)

Température maxima avant la combustion, 10°25 ;

Température maxima après la combustion, 13°84 ;

Augmentation de température (non corrigée) produite par la combustion, 3°59.

*Détermination de la correction.* — Pendant les minutes 7 à 8 et 6 à 7, le système a perdu une quantité de chaleur égale à :

$$\frac{13^{\circ}84 - 13^{\circ}78}{5} = 0^{\circ}012 \times 2 = 0^{\circ}024.$$

Pendant la demi-minute 5 1/2 à 6, il a perdu (v. p. 63) une quantité de chaleur équivalente à :

$$(0^{\circ}012 - 0^{\circ}005) 0,5 = 0^{\circ}0035.$$

Pendant la demi-minute 5 à 5 1/2, il a gagné :

$$\frac{10^{\circ}25 - 10^{\circ}23}{5} \times 0,5 = 0^{\circ}002.$$

La température corrigée est par conséquent :

$$3^{\circ}59 + 0^{\circ}024 + 0^{\circ}0035 - 0^{\circ}002 = 3^{\circ}615.$$

La quantité de chaleur dégagée est donc :

$$(2200 + 481) 3^{\circ}615 = 6^{\text{cal}},6918.$$

Si la quantité de  $\text{HNO}^3$  formé est 0,13 gr. et le poids de la spirale de fil de fer 0,025 gr., il y a lieu de déduire de ce nombre, le nombre de calories correspondant à la formation de 0,13 gr.  $\text{HNO}^3$  et à la combustion de 0,025 gr. de fer, c'est-à-dire :

$$0,13 \times 0,23 = 6^{\text{cal}},0299$$

et

$$0,025 \times 1,6 = 6^{\text{cal}},0400.$$

Par conséquent : 1 gr. du combustible essayé a dégagé :

$$9,6918 - (0,0299 + 0,0400) = 9^{\text{cal}},6219.$$

Soit par kg. : 9621,9 calories.

**6. Examen des cendres.** — 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, magnésic 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 : oxyde de fer, chaux, magnésic et alcalis.

L'infusibilité croît avec la proportion d'alumine ; elle dimi-



nue, 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 au point de vue de leur fusibilité par l'un de nous, au cours d'un travail se rapportant à cette question<sup>1</sup>:

	I	II	III	IV
Silice . . . . .	49,46	50,23	43,24	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
Anhydride sulfurique . . .	1,50	1,53	3,92	0,96

- I. Cendre infusible à la température de 1450° à 1500°.  
 II. — fusible — 1450°.  
 III. — — — 1350°.  
 IV. — — — 1150°.

Le cas échéant, l'analyse des cendres, faite dans un but pratique, comprendra les dosages de la silice, de l'alumine, de l'oxyde de fer, de la chaux et de la magnésie. C'est, en effet, essentiellement de la proportion relative de ces divers constituants que dépend le degré de fusibilité. On pourra, pour cette analyse, suivre la marche indiquée pour l'analyse des argiles. (V. p. 76.)

## XV. — GAZ DES GÉNÉRATEURS; FUMÉES

1. Gaz des générateurs. — On détermine dans les gaz de générateurs l'anhydride carbonique, l'oxyde de carbone, l'oxygène, le méthane, l'hydrogène et l'azote (ce dernier par différence).

<sup>1</sup> E. Prost. *Moniteur Scientif. de Quesneville*, août 1895.

La quantité d'hydrogène contenue dans ces gaz est assez élevée lorsque la marche des générateurs est activée par des « Körting » placés sous la grille.

L'analyse se fait au moyen d'un appareil d'Orsat ; l'anhydride carbonique, l'oxyde de carbone et l'oxygène sont absorbés par des réactifs appropriés ; le méthane et l'hydrogène sont dosés par combustion.

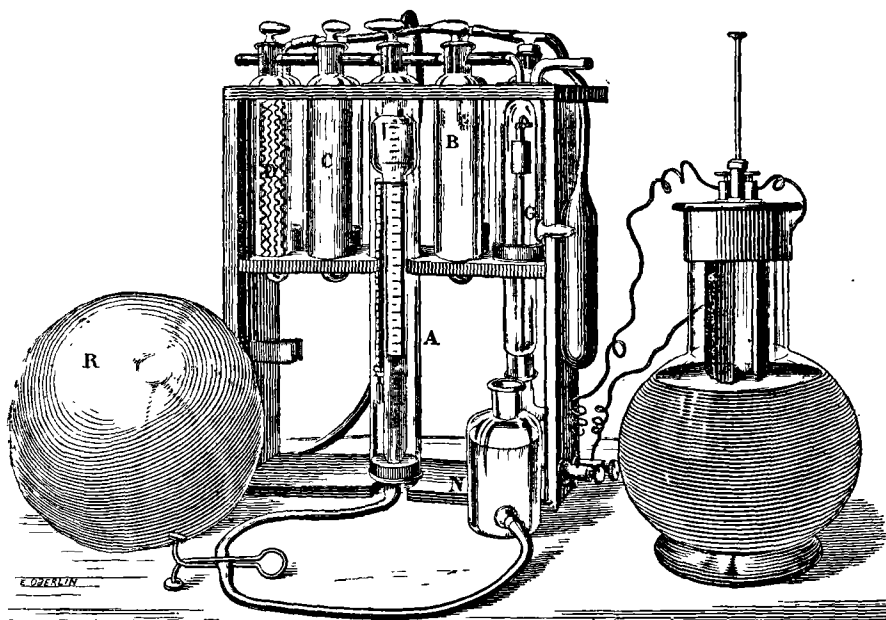


Fig. 6.

Nous décrirons le modèle construit par Heinz et connu sous le nom de grisoumètre<sup>1</sup>. Il est d'une manipulation commode et fournit d'excellents résultats.

Le grisoumètre (fig. 6) se compose d'un tube mesureur gradué A d'une contenance de 100 volumes. Un manchon rempli d'eau entoure le tube et le met à l'abri des variations de température qui peuvent se produire au cours de l'analyse ; à l'in-

<sup>1</sup> Le principe du grisoumètre est dû à Coquillon.

térieur du manchon se trouve un thermomètre. A la partie supérieure, le tube mesureur est raccordé à un petit tube rempli d'ouate et pouvant être mis en communication avec l'atmosphère ou avec le récipient R contenant le gaz à analyser. L'ouate est destinée à retenir les matières goudroneuses que le gaz peut renfermer. Le robinet qui termine le tube mesureur permet d'établir la communication avec le récipient à gaz ou avec les laboratoires contenant les liquides d'absorption. Ceux-ci sont au nombre de trois ; ils sont construits en forme de vases communicants et d'une seule pièce. L'un d'eux, B, destiné à l'absorption de l'anhydride carbonique est chargé de 100 à 120 c. c. d'une solution de potasse caustique, densité 1,25 à 1,30. Le second, C, contient une solution alcaline de pyrogallate potassique, préparée en versant dans 110 c. c. d'hydrate potassique (densité 1,25 — 1,30) une solution de 10 gr. d'acide pyrogallique dans 10 c. c. d'eau chaude. Il sert au dosage de l'oxygène. Le troisième, D, contient une solution ammoniacale de chlorure cuivreux, dissolvant de l'oxyde de carbone. Pour préparer ce réactif, on dissout en flacon fermé, de façon à éviter le contact de l'air, 200 gr. de chlorure cuivreux et 250 gr. de chlorure ammonique dans 750 c. c. d'eau. Lorsque la solution est complète, on plonge dans le flacon une spirale de cuivre. Pour l'emploi, on fait un mélange de 3 volumes de cette solution et de 1 volume d'ammoniaque densité 0,905. 1 c. c. du réactif ainsi préparé peut absorber 16 c. c. d'oxyde de carbone.

Les laboratoires sont munis de robinets en verre qui permettent d'établir ou de rompre la communication avec le tube mesureur par l'intermédiaire de tubes capillaires.

Le dosage du méthane et de l'hydrogène se fait au moyen du grisomètre G proprement dit. Cette partie de l'appareil consiste en un tube non gradué communiquant par sa partie inférieure avec un récipient. A la partie supérieure est soudé un tube capillaire qui le relie avec le tube mesureur. A l'intérieur est disposée une petite spirale en fil de palladium, reliée par ses extrémités aux deux pôles d'une

batterie formée, par exemple, de deux éléments au bichromate. Le grisoumètre est entouré d'un réfrigérant dans lequel on peut faire circuler de l'eau froide pendant la combustion des gaz.

Le tube mesureur est relié par sa partie inférieure au moyen d'un tube en caoutchouc avec un flacon de niveau N contenant de l'eau colorée par un colorant quelconque. Une pince de Mohr permet d'ouvrir ou de fermer la communication entre le tube mesureur et le flacon de niveau. Les branches postérieures des laboratoires et du grisoumètre sont reliées à une poire en caoutchouc qui préserve du contact de l'air extérieur les différents liquides d'absorption.

La prise de gaz du générateur se fait dans le canal collecteur qui amène le gaz dans le four à zinc ; on se sert d'un tube en porcelaine qu'on introduit dans le canal et qu'on lute soigneusement. Au moyen d'une poire d'aspiration, on fait passer un certain volume de gaz dans un réservoir rempli d'eau. On peut aussi se servir pour le transport du gaz au laboratoire d'un ballon en caoutchouc qu'on rince au préalable plusieurs fois avec le gaz à analyser. On doit, dans ce cas, procéder immédiatement à l'analyse, à cause de la diffusion qui s'opère à travers le caoutchouc. Enfin, si l'on désire être plus certain que la prise d'essai représente bien la composition moyenne du gaz, on fera usage d'un aspirateur automatique continu.

*Mode opératoire.* — Avant de procéder à l'analyse, on remplit entièrement d'eau le tube mesureur à l'aide du flacon de niveau et on s'assure que les branches des laboratoires reliées au tube mesureur et le grisoumètre sont exactement remplis de liquide. Puis on fixe au tube chargé d'ouate un tube en T dont une branche est reliée au récipient à gaz et dont l'autre communique avec l'atmosphère. Cette dernière peut, à volonté, être ouverte ou fermée à l'aide d'une pince de Mohr. La communication étant établie avec la source de gaz, l'autre branche du tube en T étant fermée, on abaisse le flacon de niveau jusqu'à ce que le tube mesureur soit rempli de gaz. On rompt

alors la communication avec le récipient à gaz, on ouvre la deuxième branche du tube en T et, relevant le flacon de niveau, on chasse le gaz contenu dans le tube mesureur. La même manipulation est renouvelée deux ou trois fois ; elle a pour but d'arriver à n'emprisonner dans le tube mesureur que du gaz de générateur bien exempt d'air atmosphérique. Finalement, on aspire 100 volumes de gaz et après avoir placé le niveau de l'eau du flacon en regard du zéro de la graduation du tube mesureur, on établit un instant à l'aide de la pince du tube en T la communication avec l'atmosphère. On est alors certain d'avoir dans l'appareil 100 volumes de gaz à la pression atmosphérique.

On établit la communication entre le tube mesureur et le laboratoire à potasse B, et, à l'aide du flacon de niveau, on amène le gaz en contact avec le réactif. Au bout d'une à deux minutes on fait repasser le gaz dans le tube mesureur, on établit l'égalité de niveau dans celui-ci et dans le flacon et on fait la lecture.

La manipulation est renouvelée jusqu'à ce que deux lectures successives n'accusent plus de diminution de volume. Le gaz débarrassé de l'anhydride carbonique est amené successivement dans les laboratoires C et D contenant le pyrogallate et le chlorure cuivreux. Les diminutions de volume constatées correspondent à l'oxygène et à l'oxyde de carbone. Il est à noter que l'absorption de ce dernier gaz par le chlorure cuivreux ammoniacal est très lente, et on ne doit la considérer comme terminée que lorsque deux lectures successives sont absolument concordantes. On doit avoir soin de renouveler assez souvent la solution de chlorure cuivreux ammoniacal.

Le gaz étant débarrassé de l'anhydride carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'oxygène, on procède à la combustion du méthane et de l'hydrogène. Après avoir noté le volume du gaz restant dans le tube mesureur, on en élimine une partie en établissant la communication avec l'atmosphère, et on n'en conserve que 25 à 30 volumes que nous désignerons par *m*.

On aspire ensuite de l'air atmosphérique jusqu'à ce que le

niveau du liquide dans le tube mesureur soit descendu au zéro. Le volume d'air ainsi introduit dans l'appareil est exprimé par  $100 - m$ . Le grisoumètre G, exactement rempli d'eau, est alors réuni au tube mesureur, puis, après avoir établi le courant, on fait passer et repasser plusieurs fois le mélange de gaz et d'air dans le grisoumètre et dans le tube mesureur. Sous l'action du palladium incandescent, la combustion du méthane et de l'hydrogène se produit. Lorsqu'elle est terminée, on amène définitivement dans le tube mesureur le gaz restant, formé d'anhydride carbonique et d'azote, on fait la lecture et on note la contraction totale ( $x$ ).

Le gaz est alors amené dans le laboratoire à potasse où se fait l'absorption de l'anhydride carbonique provenant de la combustion du méthane. Une dernière lecture permet de calculer le volume de l'anhydride carbonique absorbé.

- Soit :  $m$  le volume du gaz employé pour le dosage du méthane et de l'hydrogène ;  
 $x$  la contraction totale produite par la combustion ;  
 $y$  le volume de l'anhydride carbonique formé ;  
 $n$  le volume du gaz restant après l'élimination de l'anhydride carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'oxygène.

Les teneurs centésimales du gaz analysé en méthane et en hydrogène sont données par les relations :

$$\frac{y \times n}{m} \text{ pour le méthane}$$

et

$$\frac{(x - 2y) 2n}{3m} \text{ pour l'hydrogène.}$$

**2. Fumées.** — On dose dans les fumées, l'anhydride carbonique, l'oxyde de carbone, l'oxygène et l'azote, ce dernier par différence.

On opère exactement comme pour l'analyse des gaz de générateurs. (V. p. 70.)

**3. Rapport d'air.** — On désigne sous ce nom le rapport existant entre la quantité d'air atmosphérique théoriquement néces-

RAPPORT D'AIR. — PERTE CALORIQUE PAR LES FUMÉES 73  
 saire à la combustion et la quantité d'air consommée en réalité.

Soit :  $x$  la teneur centésimale des fumées en oxygène,  
 $y$  — — — — — en azote.

Le rapport d'air est alors donné par la relation :

$$1 : \frac{21}{21 - \left(79 \frac{x}{y}\right)}^1.$$

4. Perte calorique par les fumées. — Pour établir la perte calorique produite par les fumées, il suffit, comme Lunge l'a démontré<sup>2</sup>, de doser l'anhydrique carbonique contenu dans les fumées et d'observer en même temps leur température à l'aide d'un thermomètre placé dans le canal de sortie et muni d'une échelle assez longue pour que la lecture puisse être faite de l'extérieur.

Soit :  $n$  le volume pour cent de l'anhydride carbonique contenu dans les fumées,  
 $t$  la température de l'air ambiant,  
 $t'$  — — — des fumées,  
 $c$  la chaleur spécifique d'un mètre cube d'anhydride carbonique,  
 $c'$  — — — — — d'oxygène ou d'azote,  
 (prendre pour constante 0,31).

on a, pour le volume total des fumées par kilogramme de carbone brûlé,  $1,854 \frac{(100 - n)}{n}$  mètres cubes.

La perte de chaleur  $P$ , produite par les fumées, exprimée en calories, est donnée par la relation :

$$P = 1,854 (t' - t) c + 1,854 (t' - t) \frac{100 - n}{n} c'.$$

Exprimée en pour cent de la chaleur théorique dégagée par la combustion du carbone, cette perte =  $\frac{100 P}{8080}$ .

On peut prendre pour valeur de  $c'$  à toutes les tempéra-

<sup>1</sup> Fischer, *Taschenbuch für Feuerungstechniker*, 1893, p. 52.

<sup>2</sup> *Zeitschrift für ang. Chemie*, 1889, p. 240.

tures la constante 0,31. Quant à la valeur de  $c$ , elle varie avec la température.

Si $t'$ va jusqu'à	150°	$c = 0,41.$
— est comprise entre	150 et 200°	$c = 0,43.$
— —	200 et 250°	$c = 0,44.$
— —	250 et 300°	$c = 0,45.$
— —	300 et 350°	$c = 0,46.$

Les observations qui servent à déterminer les valeurs de  $n$  et  $t'$  doivent être répétées plusieurs fois ; on fait entrer dans les calculs la moyenne des valeurs trouvées.

S'il s'agit de déterminations très exactes, il y a lieu de faire plusieurs séries d'observations à différents moments de la journée. Il va sans dire que la perte calorique, établie d'après les données de Lunge, n'est exacte que pour autant que les fumées ne renferment pas d'oxyde de carbone.

#### XVI. — TERRES RÉFRACTAIRES (ARGILES)

Le degré de résistance au feu des argiles est d'une grande importance au point de vue industriel. Bischof a proposé, il y a longtemps déjà, de déduire le degré d'infusibilité des terres réfractaires des données de l'analyse chimique. L'alumine pure étant plus réfractaire que la silice pure, l'infusibilité d'une argile sera d'autant plus grande que la teneur en alumine sera plus élevée et inversement, plus la silice prédominera, plus le point de fusion sera abaissé. La valeur pyrométrique des argiles dépend donc en premier lieu de leur teneur en alumine et du rapport de l'alumine à la silice. Mais, à côté de l'alumine, existent d'autres bases, oxyde de fer, chaux, magnésic, etc., qui contribuent à la formation de silicates multiples plus fusibles que le silicate d'alumine, et, par suite, diminuent la résistance au feu. On désigne l'ensemble de ces bases sous le nom de flux ou fondant, et le rapport existant entre le flux et l'alumine et la silice intervient aussi dans l'évaluation de la valeur pyrométrique. Si on compare deux argiles de composition diffé-



rente, la plus réfractaire est celle qui contient la plus forte proportion d'alumine relativement à la silice et au flux. De deux argiles pour lesquelles ce rapport est le même, la plus réfractaire est celle dont la teneur en silice est la plus faible. Cela étant, on peut, d'après Bischof, établir la valeur pyrométrique d'une argile, en calculant le rapport de l'alumine au flux (rapport du flux) et le rapport de la silice à l'alumine (rapport de la silice). En divisant le premier par le second, on obtient un quotient, qui indique, par comparaison avec les quotients fournis par une série d'argiles-types, la valeur pyrométrique de l'argile.

En fait, les résultats ainsi obtenus ne sont pas aussi exacts qu'on pourrait le croire au premier abord. En effet, l'analyse ne renseigne pas directement sur l'état de combinaison initial des éléments de l'argile, non plus que sur la grosseur des grains de quartz et de feldspath qui se trouvent mélangés à la substance argileuse; elle n'apprend pas non plus dans quelle proportion les bases formant le flux sont réparties entre la matière argileuse, le feldspath, etc., et ces différents points exercent cependant une influence notable sur le degré de résistance au feu.

Actuellement, on procède spécialement par voie expérimentale, et la méthode proposée par Seger<sup>1</sup>, que nous décrivons, est d'un usage très répandu et fournit de bons résultats.

L'analyse chimique n'en est pas moins utile dans certains cas; il est évident, par exemple, qu'une argile dans laquelle l'analyse aurait fait reconnaître une forte proportion de flux (oxyde de fer, chaux, magnésic, etc.), devrait être rejetée a priori en tant que produit réfractaire.

#### a. *Analyse chimique.*

Elle comprend la détermination des constituants suivants : silice libre, silice combinée, oxyde de fer (acide titanique)

<sup>1</sup> Seger. *Thonindustrie Zeitung*, 1886, p. 135.

alumine, chaux, magnésie, alcalis, matières organiques, humidité, eau combinée.

**1. Dosage de l'humidité, des matières organiques et de l'eau combinée.** — On pèse 2 gr. de matière aussi finement pulvérisée que possible, et on les dessèche jusqu'à poids constant à 120°. La perte de poids représente l'humidité.

La matière sèche est introduite dans un creuset de platine taré qu'on chauffe au rouge, au contact de l'air. On pèse après refroidissement; la différence de poids correspond à l'eau combinée et aux matières organiques. On la désigne sous le nom de « Perte à la calcination ».

**2. Silice totale, acide titanique, fer, alumine, chaux et magnésie.** — On fond dans un creuset de platine un mélange de 1<sup>er</sup>,5 d'argile aussi finement pulvérisée que possible et de 10 gr. de carbonate sodico-potassique. La fusion, commencée à la lampe Bunsen, est achevée au chalumeau; on entretient la chauffe jusqu'à ce que la masse soit en fusion absolument tranquille. Lorsque la désagrégation est complète, on plonge<sup>1</sup> bien verticalement au centre de la masse fondue, l'extrémité tournée en spirale d'un fil de platine un peu fort (0<sup>mm</sup>,5 de diamètre) d'une longueur de 8 à 10 cm., dont le bout opposé est tourné en œillet. On maintient le fil dans cette position jusqu'à ce que la masse soit solidifiée. Après refroidissement complet, on suspend le creuset à quelques millimètres au-dessus d'un triangle en fil de platine ou en queue de pipe, au moyen d'un second fil de platine accroché au premier, et fixé lui-même à un support convenable. Les choses étant ainsi disposées, on chauffe rapidement le creuset au moyen d'une forte lampe; aussitôt que la couche de matière qui est en contact avec le métal entre en fusion, le creuset tombe sur le triangle et la masse restée solide, demeure suspendue au fil de platine. On l'introduit dans une capsule en porce-

<sup>1</sup> Voir L.-L. de Koninck. *Traité de Chim. anal. min. qual. et quant.*, Liège, 1894, t. I, p. 42.

laine; les parcelles de matière qui peuvent encore adhérer aux parois du creuset sont enlevées au moyen d'eau chaude, puis on traite le tout par l'acide chlorhydrique dilué ajouté goutte à goutte jusqu'à cessation d'effervescence; on fait usage d'un obturateur pour éviter les pertes par projections.

On évapore ensuite à siccité au bain-marie; le résidu est repris par 10 c. c. d'acide chlorhydrique concentré; on évapore de nouveau complètement à siccité pour déshydrater et insolubiliser autant que possible la silice. La masse saline est finalement humectée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis additionnée d'eau chaude qui dissout tous les sels solubles. Après dépôt complet de la silice, on filtre, on lave jusqu'à élimination complète des sels en solution, puis on dessèche le précipité de silice, on le calcine au rouge vif dans un creuset de platine, et on le pèse après refroidissement sous l'exsiccateur<sup>1</sup>.

Le filtrat acide séparé du précipité de silice sert au dosage du fer, de l'alumine, de la chaux et de la magnésie. On le débarrasse d'abord de la petite quantité de platine qu'il peut contenir, et qui provient de l'attaque du creuset par le carbonate sodico-potassique en fusion<sup>2</sup>. On le traite pour cela à chaud par un courant d'acide sulfhydrique qui précipite la platine à l'état de sulfure; avant de filtrer, on fait bouillir pour

<sup>1</sup> La silice ainsi obtenue peut renfermer de l'alumine et de l'acide titanique. Pour rechercher et doser ces composés, on traite le précipité dans une capsule en platine par du fluorure ammoniac additionné d'acide sulfurique. L'acide fluorhydrique formé transforme la silice en fluorure de silicium qui se dégage. On chauffe finalement au rouge faible pour éliminer l'acide sulfurique, on reprend par quelques gouttes d'acide chlorhydrique et de l'eau et on filtre; le filtrat contient l'alumine qu'on précipite par addition d'ammoniac. Le résidu insoluble peut être formé d'acide titanique; il renferme souvent un peu de silice ayant échappé à l'action de l'acide fluorhydrique; on le dessèche, puis on le fond dans un creuset de platine avec du sulfate acide de potassium. La masse fondue est, après refroidissement, reprise par l'eau froide; la solution obtenue contient l'acide titanique. En la soumettant à une ébullition prolongée pendant laquelle on remplace l'eau au fur et à mesure qu'elle s'évapore, on détermine la précipitation du titane à l'état d'acide métatitanique  $TiO(OH)^{\dagger}$ , qu'on recueille sur un filtre, lave, dessèche et transforme par calcination en anhydride titanique  $TiO_2$  qu'on pèse.

<sup>2</sup> Voir au sujet de l'attaque des vases en platine par les carbonates alcalins en fusion. L.-L. de Koninck. *Zeitschrift f. anal. Chem.*, 18, 569, 1879.

agréger le précipité et en même temps pour débarrasser le liquide de l'acide sulfhydrique en excès ; on réoxyde à l'aide de quelques gouttes d'acide nitrique le fer réduit à l'état ferreux par l'acide sulfhydrique, puis on ajoute au liquide de l'ammoniaque en excès qui détermine la précipitation du fer et de l'alumine à l'état d'hydrates. On filtre après dépôt complet, on lave le précipité, à l'eau chaude puis, après l'avoir desséché on le calcine au rouge, et on le pèse. Les oxydes provenant de la calcination sont redissous dans quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré ; après avoir éliminé la majeure partie de l'acide, on ajoute de l'eau, puis on introduit dans le liquide une lame de zinc exempte de fer, ou de teneur en fer connue. Sous l'action du zinc, le sel ferrique est réduit à l'état ferreux ; on ajoute un peu de sulfate manganoux, puis, lorsque la réduction du fer est complète, on laisse couler dans le liquide, d'une burette graduée, une solution 1/20 normale de permanganate potassique (1<sup>er</sup>, 5768  $\text{KMnO}_4$  par litre) jusqu'à coloration rose persistante.

La solution de permanganate a été titrée préalablement au moyen d'une quantité pesée de sel de Mohr.  $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}^{2+} (\text{SO}_4)^2, 12 \text{H}_2\text{O}$ . On transforme par le calcul en oxyde ferrique la quantité de fer trouvée par le dosage, et on soustrait le poids ainsi obtenu du poids du précipité mixte d'oxydes ferrique et aluminique trouvé plus haut. La différence correspond à l'alumine.

Le filtrat ammoniacal séparé du précipité d'hydrates ferrique et aluminique est concentré par évaporation, puis chauffé à l'ébullition et additionné d'oxalate ammonique ; on obtient ainsi un précipité d'oxalate calcique qu'on sépare par filtration après dépôt complet. L'oxalate calcique, lavé et séché, est transformé en chaux par calcination au rouge vif dans un creuset de platine.

Dans le nouveau filtrat, qu'on concentrera, le cas échéant, au volume d'environ 150 c. c. on ajoute du phosphate ammonique, puis de l'ammoniaque concentrée dans la proportion du quart du volume du liquide. La magnésie se précipite len-

tement sous forme de phosphate ammoniaco-magnésique ; après quelques heures de repos, on filtre, et on lave le précipité avec un mélange de 3 volumes d'eau et 1 volume d'ammoniaque concentrée, en employant le moins de liquide possible, l'insolubilité du phosphate n'étant pas absolument complète même dans l'ammoniaque diluée. Le phosphate ammoniaco-magnésique est, après dessiccation, transformé par calcination en pyrophosphate  $Mg^2 P^2 O^7$  qu'on pèse.

3. Silice combinée et sable. — On chauffe, pendant plusieurs heures, dans une capsule en platine couverte, environ 2 gr. de matière très finement pulvérisée, avec un grand excès d'acide sulfurique concentré (10 à 15 c. c.), sans aller toute fois jusqu'à évaporation complète de l'acide. Cette opération a pour but de désagréger l'argile. Après refroidissement, on étend d'eau, on lave le résidu, et on le soumet de nouveau à l'action de l'acide sulfurique. On reprend par l'eau et on recueille sur un filtre taré la silice (amorphe) et le sable. On dessèche à 100° et on pèse. Le précipité est alors détaché aussi complètement que possible du filtre et traité dans une capsule en 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 sodique. Finalement, on filtre, on lave à l'eau bouillante, on dessèche et on calcine le résidu insoluble formé par le sable contenu dans l'argile analysée.

4. Alcalis. — On traite à la température du bain-marie, dans un vase en platine, 3 gr. d'argile finement pulvérisée et séchée à 120° par un mélange de fluorure ammonique et d'acide sulfurique, ou par de l'acide fluorhydrique. L'attaque étant assez lente, on emploiera avec avantage le dispositif suivant : la prise d'essai, placée dans une petite capsule en platine, est humectée d'acide sulfurique dilué. La capsule est alors introduite dans un appareil cylindrique en plomb d'environ 15 cm. de hauteur et 10 cm. de diamètre, divisé en son

milieu par une cloison mobile en plomb percée de trous et fermé par un couvercle de même métal. Au fond de l'appareil on place du fluorure calcique en poudre qu'on recouvre d'acide sulfurique ordinaire du commerce. La capsule étant posée sur la cloison, on ferme l'appareil et on le chauffe sur un bain-marie. L'acide fluorhydrique dégagé vient agir sur la matière à désagréger. L'appareil étant clos, le contact entre l'argile et l'acide peut être prolongé aussi longtemps qu'il est nécessaire. Lorsque l'attaque est complète, on enlève après refroidissement la capsule, on la chauffe d'abord au bain-marie pour éliminer l'acide fluorhydrique, puis au rouge faible jusqu'à expulsion de l'excès d'acide sulfurique. Le résidu, repris par l'acide chlorhydrique et l'eau doit se dissoudre entièrement. (S'il en était autrement l'attaque serait incomplète et le résidu devrait être soumis de nouveau à l'action de l'acide fluorhydrique.) La solution est additionnée jusqu'à léger excès, c'est-à-dire jusqu'à réaction alcaline, d'hydrate barytique qui précipite l'acide sulfurique, l'oxyde de fer, l'alumine et la magnésie. On filtre après dépôt, on ajoute au filtrat du carbonate ammonique afin de précipiter le calcium et l'excès de baryum, et on concentre par évaporation. On sépare ensuite par filtration les carbonates barytique et calcique. Le nouveau filtrat est évaporé à siccité ; on reprend ensuite par l'eau et on renouvelle le traitement par le carbonate ammonique afin d'éliminer les dernières traces des bases alcalino-terreuses ; on filtre, on évapore le filtrat dans une capsule de platine tarée et on pèse le résidu modérément calciné. Le poids obtenu représente la somme des chlorures potassique et sodique. On redissout ces chlorures dans le moins d'eau possible, on acidule par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis on ajoute une solution de chlorure platinique et on évapore à siccité au bain-marie. Le résidu est repris par l'alcool qui laisse indissous le chloroplatinate potassique qu'on recueille sur filtre taré, lave à l'alcool et pèse après dessiccation à 120°. On calcule par différence la quantité de soude ( $\text{Na}^2\text{O}$ .) On peut, pour la pesée du chloroplatinate, éviter l'emploi du filtre taré en

opérant de la manière suivante <sup>1</sup>. Le précipité est recueilli sur un petit filtre, lavé à l'alcool et desséché ; on le détache ensuite du filtre aussi complètement que possible, puis on le met en réserve sur un verre de montre. Le filtre, replacé dans l'entonnoir est lavé avec un minimum d'eau bouillante jusqu'à enlèvement des dernières traces de chloroplatinate et la solution recueillie dans une capsule tarée est évaporée à siccité ; on ajoute au résidu le précipité mis à part, on dessèche le tout à 120° et on pèse.

b. *Essai pyrométrique*

**Méthode de Seger** <sup>2</sup>. — La méthode consiste à déterminer expérimentalement le degré de résistance au feu d'une argile par comparaison avec une série de silicates à points de fusion connus <sup>3</sup>. Voici la composition moléculaire et les points de fusion des types choisis par Seger :

Composition moléculaire.		Ponts de fusion.
0,3 K <sup>2</sup> O	} 7,2 Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> 72 SiO <sup>2</sup> . . . . .	1880°
0,7 CaO		
0,3 K <sup>2</sup> O	} 20 Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> 200 SiO <sup>2</sup> . . . . .	1910°
0,7 CaO		
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> 10	SiO <sup>2</sup> . . . . .	1940°
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> 8	SiO <sup>2</sup> . . . . .	1970°
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> 6	SiO <sup>2</sup> . . . . .	2000°
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> 5	SiO <sup>2</sup> . . . . .	2030°
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> 4	SiO <sup>2</sup> . . . . .	2070°
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> 3	SiO <sup>2</sup> . . . . .	2090°
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> 2,5	SiO <sup>2</sup> . . . . .	2120°
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> 2	SiO <sup>2</sup> ( <sup>4</sup> ). . . . .	2150°
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> 2	SiO <sup>2</sup> ( <sup>5</sup> ). . . . .	2180°

<sup>1</sup> L.-L. de Koninck. *Traité de Chim. anal. minérale*. Liège, 1894, t. I, p. 231.

<sup>2</sup> *Thonindustrie Zeitung*, 1886, p. 135.

<sup>3</sup> L'échelle pyrométrique de Seger n'est pas établie exclusivement en vue de l'analyse pyrométrique des terres réfractaires. Elle se compose de 58 types dont les points de fusion sont compris entre 710° et 2180°. Les onze derniers termes de la série qui fondent entre 1880° et 2180° sont les seuls que nous avons à considérer au point de vue de l'étude des argiles réfractaires.

<sup>4</sup> Kaolin.

<sup>5</sup> Schiste argileux.

D'après l'auteur, le premier terme de cette série présente le degré de fusibilité des argiles les plus fusibles qu'on emploie dans l'industrie des produits réfractaires. Les types sont vendus dans le commerce sous forme de petites pyramides triangulaires ayant 15 mm. environ de côté à la base, et 5 cm. de hauteur. Sous l'action de la chaleur, la masse se rétracte d'abord sans que les arêtes se déforment ; puis, la température croissant, la déformation se produit et la masse s'affaisse de plus en plus sur elle-même.

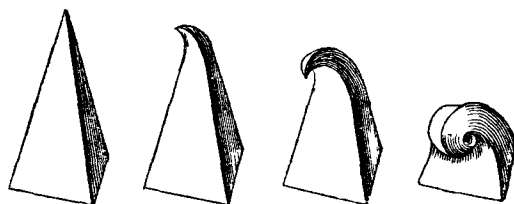


Fig. 7.

Pour déterminer la valeur pyrométrique d'une argile, on en façonne une petite pyramide de forme analogue à celle des types de Seger ; si la matière contient des substances organiques, on la chauffe pendant un certain temps au rouge faible, afin de brûler tout 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 sans couvercle.

Ce fourneau consiste en un cylindre creux en terre réfractaire fermé à la partie inférieure par une plaque de fer. Celle-ci est percée en son milieu d'une ouverture de 3 cm. de diamètre, autour de laquelle sont forées deux séries de trous de 6 mm. de diamètre répartis à égale distance les uns des autres. Le cylindre a 35 cm. de hauteur ; il est entouré d'un revêtement en fer qui se prolonge à 8 cm. au-dessous de la plaque perforée et repose sur une assise munie de pieds ; dans la partie



inférieure du revêtement est pratiquée une ouverture circulaire de 25 mm. de diamètre par laquelle on fait arriver de l'air sous pression à l'aide d'un soufflet cylindrique de 50 cm. de diamètre. On lute soigneusement le bord de l'assise en fer avec de l'argile afin d'éviter que l'air injecté puisse s'échapper. L'intérieur du fourneau est légèrement conique; il a à la partie inférieure 9 cm., et à la partie supérieure 11 cm. de diamètre. L'enveloppe réfractaire a une épaisseur de 6 cm. Elle est formée sur une hauteur de 12 cm. de magnésite calcinée et de 10 p. 100 de kaolin de premier choix. On emploie pour la confection des creusets un mélange à parties égales d'alumine et de kaolin d'excellente qualité; on y ajoute la quantité de kaolin nécessaire pour permettre le moulage. Le support des creusets est formé de chamotte réfractaire ne fondant pas en dessous de 2 150°. — Les creusets ont 5 cm. de hauteur et 4<sup>cm</sup>,5 de diamètre extérieur; les parois et le couvercle ont une épaisseur de 5 mm.; quant au support, son diamètre est égal à celui du creuset et sa hauteur de 5 cm.

Pour exécuter un essai, on commence par réunir le fourneau à la soufflerie, puis on charge le fond du creuset d'une couche de 7 mm. d'un mélange finement pulvérisé de kaolin et d'alumine; après avoir bien tassé cette couche réfractaire, on dispose dans le creuset les pyramides des argiles qu'on veut soumettre à l'essai pyrométrique et les pyramides témoins de Seger qui servent de points de comparaison. Le creuset recouvert de son couvercle est alors placé sur le support, puis on commence à chauffer. On enflamme dans le fourneau environ 30 gr. de papier et l'on actionne en même temps la soufflerie, mais très modérément (environ 25 coups de pédale par minute). On verse alors sur le papier enflammé environ 200 gr. de charbon de bois en fragments de la grosseur d'une noisette. Sous l'action du courant d'air, les cendres du papier sont projetées hors du fourneau. Lorsque le charbon de bois a pris feu, on charge une certaine quantité de charbon de cornue, combustible très convenable pour l'usage à cause de sa faible teneur en cendres, et de sa grande densité. Ce charbon s'em-

ploie sous forme de morceaux de la grosseur d'une noisette ; 300 de ces morceaux pèsent à peu près 1 kgr.

On active en même temps la soufflerie en donnant environ 50 coups de pédale à la minute. La quantité de charbon de cornue à employer dépend de la température à laquelle on veut atteindre. Pour une charge de 900 gr., on peut arriver à fondre le premier des silicates de la série donnée page 81. On augmente la charge de 26 gr. pour obtenir la fusion de chacun des silicates plus réfractaires. La combustion est entretenue au moyen de la soufflerie jusqu'à ce que le creuset devienne bien visible. Si, après un premier essai, on veut en faire un second sans laisser refroidir le fourneau, on enlève le creuset et son support à l'aide de pinces et on fait tomber les charbons incandescents dans la partie inférieure du four ; on remet en place un nouveau support et le creuset chargé des nouveaux essais, puis on ajoute successivement 200 gr. de charbon de bois et une quantité pesée de charbon de cornue. Il y a lieu de remarquer que lorsque le fourneau est chaud, on doit diminuer de 200 à 300 gr. le poids de charbon qu'exigerait un essai fait avec le fourneau froid. La quantité exactement nécessaire doit être déterminée par quelques essais spéciaux.

#### XVII. — PYROMÉTRIE

Il est souvent utile de pouvoir se rendre compte de la température qui règne dans les générateurs, dans les fours de grillage et même dans les fours à zinc. Les observations pyrométriques, encore trop peu en usage actuellement dans la plupart des usines, fournissent, en effet, un contrôle de la marche des appareils et peuvent, par conséquent, rendre de sérieux services aux personnes chargées de diriger la fabrication.

Il existe pour la détermination des températures élevées

toute une série de pyromètres, basés sur différents principes. Nous nous bornerons ici à la description de deux de ces appareils, le pyromètre calorimétrique de Fischer et le pyromètre thermo-électrique de Le Châtelier.

**1. Pyromètre calorimétrique de Fischer.** — La détermination de la température au moyen de cet appareil se fait en mesurant la quantité de chaleur communiquée à un calorimètre par un cylindre métallique chauffé préalablement dans l'enceinte dont on cherche la température.

Le calorimètre proprement dit, B (fig. 8), est formé d'une tôle de laiton; il est revêtu intérieurement de carton d'asbeste. A est le réservoir du calorimètre; il est fixé à la partie supérieure de l'enveloppe extérieure de l'appareil; un anneau d'asbeste *m* le maintient à la partie inférieure. Le fond perforé *n* est destiné à empêcher le cylindre métallique de tomber au fond de A. La partie inférieure du thermomètre *t* qui plonge sous l'eau est protégée par une enveloppe en laiton percée de nombreux trous; la portion de la tige qui émerge de l'appareil est aussi entourée d'un manchon métallique dans lequel on a ménagé une ouverture longitudinale pour permettre la lecture. La partie du couvercle qui porte le thermomètre est fixe; l'autre partie est mobile; elle est reliée à la première par une charnière. *a* est un entonnoir par lequel on introduit le cylindre métallique dont on a à mesurer la température. L'agitateur *r* permet de mélanger le liquide après l'introduction du cylindre dans le calorimètre.

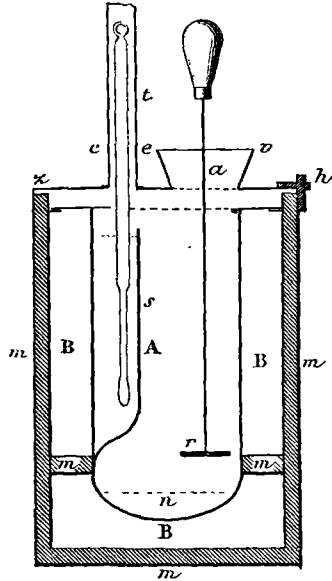


Fig. 8.

L'appareil comporte en outre une longue tige en fer, terminée par une capsule munie d'un couvercle et dans laquelle on place le cylindre en nickel ou en platine du poids de 20 gr. qu'on doit introduire dans l'enceinte dont on cherche la température.

Pour effectuer une détermination, on expose pendant vingt minutes le cylindre enfermé dans la capsule à l'endroit dont on veut connaître la température ; on retire ensuite rapidement la tige, on enlève le couvercle de la capsule et on laisse tomber le cylindre dans le calorimètre chargé d'un poids d'eau déterminé, dont on a, au préalable, constaté la température au centième de degré ; on agite vivement le liquide et lorsque le thermomètre est devenu stationnaire, on note la température.

Si l'on fait usage d'un cylindre en platine, on emploie un petit calorimètre, et une quantité d'eau telle que la valeur totale en eau de l'appareil chargé corresponde à 120 grammes d'eau ; si l'on opère avec un cylindre en nickel, le calorimètre doit être plus grand et la valeur totale en eau égale à 250 grammes.

La température  $T$  du cylindre est donnée par la relation :

$$T = t' + \frac{p' (t' - t^0)}{p c}$$

dans laquelle :

- $p$  représente le poids du cylindre de nickel ou de platine,
- $p'$  — le poids de l'eau contenue dans le calorimètre augmenté du poids en eau du calorimètre,
- $t^0$  — la température initiale de l'eau,
- $t'$  — la température maxima de l'eau après l'introduction du cylindre dans le calorimètre,
- $c$  — la chaleur spécifique du nickel ou du platine.

Si  $p'$  et  $p$  sont constants, le rapport  $\frac{p'}{pc}$  devient une constante  $C$  et la valeur de  $T$  est donnée par l'équation :

$$T = t' + C (t' - t^0).$$

2. **Pyromètre thermo-électrique de Le Châtelier.** — Avec cet appareil, on utilise pour la mesure des températures les phénomènes électriques qui se produisent lorsqu'on chauffe la soudure ou simplement le point de contact de deux fils métalliques de nature différente; on sait, en effet, que dans ces conditions, lorsque les fils font partie d'un circuit fermé, il se produit un courant dont l'intensité  $I$  est exprimée par la relation :  $I = \frac{E}{R}$ , dans laquelle  $E$  représente la force électromotrice et  $R$  la résistance du circuit. Si  $R$  est invariable, l'intensité, comme la force électromotrice, ne dépendra que de la température. On pourra donc déduire la température, de l'intensité du courant mesurée par un galvanomètre.

Le couple choisi par Le Châtelier est formé d'un fil de platine pur et d'un fil de platine rhodié contenant 10 p. 100 de rhodium. Il est enfermé dans un tube en fer où il est isolé au moyen de poteries. La soudure dépasse l'extrémité du tube de 3 cm environ. On peut, dans les atmosphères oxydantes, la laisser à découvert; dans les atmosphères réductrices, il est préférable de l'enfermer dans un capuchon de fer vissé sur le tube, afin d'éviter l'absorption par le platine des vapeurs métalliques ou autres qui l'altéreraient rapidement. Le couple est relié à un galvanomètre à cadre mobile du système Deprez et d'Arsonval, dans lequel on a substitué au fil de cuivre du fil de maillechort, alliage pour lequel les changements de résistance résultant des variations de température du cadre, sont dix fois moindres que pour le cuivre. Les déviations produites par le courant étant trop faibles pour être observées directement, on facilite la lecture en faisant tomber un rayon lumineux sur un petit miroir porté par le cadre, et en observant l'image obtenue sur une échelle divisée.

Le galvanomètre et l'échelle graduée sont enfermés dans une caisse en bois qu'on fixe à la muraille du local dans lequel se font les observations.

Pour graduer le couple, on peut tracer une courbe, en prenant comme points fixes les températures d'ébullition de l'eau 100°, de la naphthaline 220°, du soufre 448° et les points de fusion de

l'aluminium 700°, de l'or 1075° et du palladium 1500°. Pour prendre les températures d'ébullition de l'eau et du soufre, on plonge le couple dans de l'eau ou du soufre maintenu en ébullition dans un tube. Pour les points de fusion des métaux, on réunit les deux fils du couple distants de 5 mm. par un fil du métal soumis à l'essai, puis on introduit le système ainsi disposé dans un four, de manière à le soumettre à des températures croissant régulièrement. Lorsque la fusion se produit, le circuit est coupé et le courant est interrompu dans le galvanomètre. On peut aussi entourer la soudure du couple de quelques spires du fil du métal étudié, et suivre la marche de l'échauffement du couple placé dans une enceinte dont la température est un peu supérieure à celle de la fusion du métal. La chaleur latente de fusion produit dans l'échauffement un arrêt momentané que l'observateur doit saisir au passage. Ce mode de graduation est plus exact mais d'une exécution plus délicate que le précédent. Le pyromètre de Le Châtelier permet de faire des observations de température concordant à moins de 10°. L'installation de l'appareil et la graduation du couple exigent l'intervention d'un observateur expérimenté ; mais, lorsque l'instrument a été bien réglé, les observations peuvent être confiées à un ouvrier intelligent.

#### XVIII. — ÉCHANTILLONNAGE

L'échantillonnage des matières destinées à être soumises à l'analyse est une opération extrêmement importante. On conçoit, en effet, qu'un dosage, si exact qu'il soit, sera absolument de nulle valeur, si l'échantillon sur lequel on a opéré ne représente pas exactement la composition moyenne de la marchandise examinée.

Le cas le plus simple est celui où la matière à échantillonner se trouve à un état de division assez grand, et offre, par suite, une certaine uniformité. Il se présente, notamment, pour le charbon servant de réductif, les blends en schlamms, en schlichs ou en grains, les poussières de zinc.

Pour échantillonner des produits de ce genre, on en prélève, soit au chargement, soit au déchargement et à intervalles réguliers, un certain nombre de pelletées, de sacs ou de brouettes suivant l'importance du lot.

Une prise d'essai de 100 kgr. par 10 000 kgr. est, en général, suffisante. On la mélange soigneusement à la pelle, puis on l'étale en couche mince, et on en prélève un quart, qu'on passe à un tamis d'une largeur de mailles déterminée.

La matière tamisée est de nouveau mélangée avec soin, puis étendue en couche mince. On en prend encore un quart qu'on passe à un tamis plus fin, et on renouvelle l'opération jusqu'à ce que la prise d'essai soit réduite à environ 1 kgr. L'échantillon final est broyé de façon à ce qu'il passe à travers un tamis à mailles de 1 mm. On le conserve en flacon bouché.

Si la matière est très humide, l'échantillon total doit être séché afin de pouvoir être passé au tamis.

Si la matière est formée de parties très fines et de fragments plus ou moins gros, comme c'est souvent le cas pour les houilles et les minerais, on doit veiller à ce que le rapport du fin au gros, soit autant que possible le même dans l'échantillon que dans la marchandise. On prélèvera dans ce cas, au moins 200 kgr. par 10 000 kgr. soit 2 p. 100.

L'échantillon total est passé dans un concasseur ou divisé sur une taque en fonte en fragments de la grosseur d'une noix. La masse est alors mélangée à la pelle, puis étendue en couche mince. L'échantillonnage est continué comme dans le cas précédent.

Les crasses et oxydes de zinc renferment, à côté de parties oxydées plus ou moins pulvérulentes, des particules métalliques de grosseur variable; ce manque d'homogénéité dans la composition rend l'échantillonnage très difficile.

Si la matière est en tas, on pratique une tranchée dans le milieu du tas, et on prélève pour former l'échantillon chaque dixième ou vingtième pelletée suivant l'importance du lot. On peut aussi, et cette manière d'opérer est plus exacte, déplacer tout le tas, en réservant pour l'échantillon une pelletée sur un

nombre déterminé de pelletées. L'échantillon total est ensuite concassé, sur une taque en fonte et mélangé aussi complètement que la nature de la matière le permet. Après avoir étendu la masse en couche mince, on en prélève un quart, qui est de nouveau mélangé et subdivisé jusqu'à ce qu'il ne reste que 5 kgr. environ de matière. On pèse exactement cette prise d'essai finale, on la broie au mortier de fer et on tamise. On a ainsi deux produits différents : *a.*) les oxydes et les métaux en poudre qui passent à travers le tamis ; *b.*) les particules métalliques. On pèse chacune de ces catégories de matière, puis on pulvérise les oxydes jusqu'à ce qu'ils passent à travers un tamis à mailles de 1 mm.

La partie métallique est étendue sur une palette par portions successives et chauffée dans un four jusqu'à ce que le zinc commence à se ramollir et puisse être pulvérisé. On broie la matière ainsi chauffée, et, en répétant l'opération, on finit par faire passer tout le zinc par le tamis de 1 mm.

Les métaux tels que le fer et le plomb, qu'on ne peut arriver à pulvériser comme le zinc sont retenus par le tamis. On les recueille et on tient compte de leur poids dans le calcul de l'analyse. Si, par exemple, sur un échantillon de 5 kgr., on a tamisé 35 gr. de clous, de plomb, etc., ces 35 gr. représentent 0,7 p. 100 du poids total ; il y aura donc lieu de multiplier la teneur zinc trouvée par l'analyse par 0,993 pour avoir la proportion centésimale exacte du zinc contenu dans la matière primitive.

La prise d'essai pour l'analyse se fait en pesant des poids proportionnels de produits oxydés et de matières métalliques, préparés comme il est dit plus haut. Si, sur 5 kgr. on a 4105 gr. d'oxydes et 895 gr. de métal, la prise d'essai destinée à l'analyse devra être formée de 82,1 p. 100 de matières de la première catégorie et de 17,9 p. 100 de métal.

**Dosage de l'humidité dans les minerais, houilles, terres réfractaires, etc., à la réception à l'usine.** — Les transactions commerciales se faisant toujours sur matière sèche, on conçoit



que la détermination de l'humidité des divers produits à l'entrée à l'usine est d'une grande importance.

Le dosage de l'humidité se fait le mieux conjointement avec la prise d'essai pour analyse. On prélève de chaque wagon un échantillon de 10 kgr. au moins pris en différents endroits et autant que possible dans toute l'épaisseur de la couche. Cette dernière précaution est surtout importante lorsqu'il s'agit de matières très divisées (charbons lavés, schlichs, schlamms, etc.), l'humidité tendant à se concentrer dans les couches inférieures.

Les échantillons ainsi prélevés sur chaque wagon sont réunis, mélangés, puis grossièrement concassés s'il y a lieu (minerais en roche, charbons en bloc). Après avoir mélangé de nouveau, on étale la masse, et on prélève au moyen d'une pelle une prise d'essai de 5 kgr. qu'on broie plus finement, et qu'on mélange soigneusement. Finalement, on pèse exactement 1 kgr. de la matière ainsi préparée, on la place dans un bac en fer taré et on expose le tout à une température d'environ 100°, jusqu'à ce qu'une plaque de verre placée au-dessus de la substance ne se ternisse plus par suite du dégagement de vapeur d'eau. On laisse ensuite refroidir et on pèse. La différence de poids correspond à l'humidité.

On opérera autant que possible la dessiccation des charbons à l'abri de l'air et à une température ne dépassant pas 105°.

---

EXEMPLES D'ANALYSES

SE RAPPORTANT AUX DIVERSES CATEGORIES DE MATIERES  
EXAMINEES DANS LA 1<sup>re</sup> PARTIE

I. — Minerais de zinc.

A. *Blende crue.*

Zinc . . . . .	40,10	51,00	32,47	46,46	52,58		
Plomb . . . . .	8,00	2,70	6,52	13,40	3,04		
Argent . . . . .	0,141	0,0417	0,0567	0,0051	0,0709		
Arsenic. . . . .	"	0,06	"	0,12	Traces		
Antimoine . . . . .	0,02	0,12	0,06	0,145	0,01		
Mercure. . . . .	"	0,26	"	0,02	"		
Cuivre . . . . .	0,18	0,06	0,05	0,04	0,012		
Cadmium. . . . .	0,32	0,10	0,15	0,12	0,55		
Fer. . . . .	8,22	2,64	12,42	1,51	2,51		
Alumine . . . . .	Traces	0,27	1,47	0,33	0,30		
Manganèse . . . . .	"	"	0,48	"	"		
Chaux . . . . .	2,62	1,06	2,90	0,94	1,21		
Magnésie. . . . .	0,96	0,44	1,02	0,28	0,42		
Fluor. . . . .	"	"	0,23	"	"		
Soufre . . . . .	26,55	28,65	19,82	25,00	24,40		
Anhydride carbonique	3,12	1,35	2,41	3,21	7,92		
Anhydride sul- furique . . . . .	0,60	0,85	1,08	0,21	0,18		
Matières in- solubles dans l'eau régale	8,80	7,40	6,33	12,84	5,70	4,00	
		0,58	0,25	0,36	"	0,08	
		7,36	14,04	0,84	7,04	1,10	4,52
		0,20	0,20	"	0,24	"	0,18
		"	"	"	"	"	0,13

B. *Blende grillée.*

Zinc . . . . .	39,50	50,20	57,80	61,84
Plomb . . . . .	8,50	5,20	5,40	11,44
Argent. . . . .	0,025	0,02	0,006	0,006
Arsenic . . . . .	0,20	"	"	"
Antimoine . . . . .	Traces	0,40	0,36	"

**EXEMPLES DE COMPOSITION DE MINERAIS, ETC. 93**

Cuivre . . . . .	0,40	0,03	»	»
Cadmium . . . . .	»	0,10	0,12	Traces
Fer . . . . .	18,13	7,70	2,05	1,75
Alumine . . . . .	1,12	0,80	1,80	0,23
Chaux . . . . .	2,30	0,16	2,00	0,65
Magnésie. . . . .	»	0,42	»	»
Soufre. . . . .	2,70	2,80	2,62	2,00
Matières insolubles dans l'eau régale . .	3,40	15,50	8,68	1,00

**C. Calamine calcinée.**

Zinc . . . . .	45,86	55,80	54,98	49,88																			
Plomb . . . . .	6,40	6,20	1,57	4,02																			
Argent . . . . .	0,0216	0,0125	0,0207	0,01																			
Arsenic. . . . .	»	Traces	»	»																			
Antimoine . . . . .	»	0,04	Traces	Traces																			
Cuivre . . . . .	Traces	0,02	0,04	Traces																			
Cadmium. . . . .	0,25	0,17	0,33	0,20																			
Fer. . . . .	8,20	2,38	3,32	7,25																			
Alumine . . . . .	2,13	1,05	0,96	0,50																			
Chaux . . . . .	3,82	3,82	8,90	5,90																			
Magnésie. . . . .	0,98	0,57	1,38	3,00																			
Soufre . . . . .	0,85	1,05	0,72	0,90																			
Anhydride carbon.	5,36	2,18	7,00	3,62																			
Matières insolubles dans les acides . .	9,56	<table border="0" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td>Silice</td> <td>8,56</td> <td rowspan="5" style="font-size: 3em; vertical-align: middle;">}</td> <td rowspan="5" style="vertical-align: middle;">9,52</td> <td rowspan="5" style="font-size: 3em; vertical-align: middle;">}</td> <td rowspan="5" style="vertical-align: middle;">5,02</td> <td rowspan="5" style="font-size: 3em; vertical-align: middle;">}</td> <td rowspan="5" style="vertical-align: middle;">0,24</td> </tr> <tr> <td>Oxyde de fer</td> <td>0,40</td> </tr> <tr> <td>Alumine</td> <td>»</td> </tr> <tr> <td>Oxyde de zinc</td> <td>»</td> </tr> <tr> <td>Chaux</td> <td>0,20</td> </tr> </table>	Silice	8,56	}	9,52	}	5,02	}	0,24	Oxyde de fer	0,40	Alumine	»	Oxyde de zinc	»	Chaux	0,20	6,98	0,18	3,96	0,75	0,16
Silice	8,56	}	9,52	}							5,02	}	0,24										
Oxyde de fer	0,40																						
Alumine	»																						
Oxyde de zinc	»																						
Chaux	0,20																						

**II. — Crasses et oxydes de zinc.**

Zinc . . . . .	52,85	68,35	77,00	81,60	82,70
Chlore . . . . .	1,80	4,80	2,00	0,75	1,20
Zinc utile. . . . .	51,05	63,55	75,00	80,85	81,50

**III. — Mattes (Zinc dur).**

Zinc . . . . . 85 à 95 p. 100  
Renferment du fer, du plomb, de l'étain et du cuivre.

**IV. — Zinc brut.**

Zinc . . . . .	98,57	96,249	97,78	99,108	95,761	98,12
Plomb . . . . .	1,37	3,61	2,15	0,67	4,22	1,73
Fer. . . . .	0,029	0,064	0,045	0,022	0,019	0,114
Cadmium. . . . .	0,053	0,077	0,031	0,20	Traces	0,036
Étain. . . . .	0,024	Traces	»	»	»	»

94 EXEMPLES DE COMPOSITION DE MINERAIS, ETC.

V. — Poussières de zinc.

Zinc métallique . . . . . 85 à 95 p. 100

VI. — Cendres plombeuses brutes.

Plomb . . . . . 4 à 9 p. 100  
Argent . . . . . 150 à 350 par tonne.

VII. — Cendres plombeuses lavées.

Teneurs extrêmes constatées dans 12 échantillons de provenance différente.

Zinc . . . . . 2,88 à 13,22 p. 100  
Plomb . . . . . 22,21 à 52,10 —  
Argent . . . . . 200 gr. à 600 gr. par tonne.  
Arsenic. . . . . Traces à 1,83 p. 100  
Cuivre . . . . . 0,00 à 1,66 —  
Fer . . . . . 14,43 à 27,20 —  
Alumine . . . . . 2,34 à 9,80 —  
Chaux . . . . . 3,40 à 10,00 —  
Magnésie. . . . . 0,00 à 2,10 —  
Soufre . . . . . 1,12 à 7,37 —  
Silice . . . . . 11,28 à 33,00 —

VIII. — Houilles.

A. Réductif.

Humidité . . . . .	5,54	4,40	8,00	7,25
Matières volatiles . . . .	11,85	11,77	15,82	14,87
Cendres. . . . .	19,06	9,57	11,50	9,40
Soufre . . . . .	0,67	0,55	0,78	0,65

B. Charbon pour gazogènes.

Humidité . . . . .	4,10	5,00	6,15	2,30
Matières volatiles . . . .	29,81	31,15	30,80	31,20
Cendres. . . . .	9,67	8,12	7,90	13,05

IX. — Gaz de générateurs.

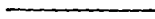
Anhydride carbonique. . . . .	7,00	6,00	8,00
Oxygène . . . . .	0,25	0,10	0,50
Oxyde de carbone. . . . .	18,50	17,40	19,20
Méthane . . . . .	2,22	1,52	1,45
Hydrogène . . . . .	8,88	9,60	9,20
Azote (par différence) . . . . .	63,15	65,38	61,65
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00	100,00

**X. — Gaz de cheminées (Fumées).**

Anhydride carbonique . . . . .	15,00	15,50
Oxygène . . . . .	4,00	3,00
Rapport d'air . . . . .	1 : 4,23	1 : 1,16

**XI. — Terres réfractaires (Argiles).**

Silice combinée .	38,94	40,53	39,69	41,00	39,32	33,59	30,71
Sable . . . . .	4,90	5,15	9,95	6,74	8,01	24,40	27,61
Oxyde ferrique. .	0,46	0,90	1,80	2,57	2,30	2,01	1,80
Alumine. . . . .	36,30	38,54	34,78	36,00	35,05	27,97	28,05
Chaux. . . . .	0,19	0,08	0,68	0,40	0,16	0,97	0,72
Magnésie . . . . .	0,19	0,38	0,41	0,33	0,11	0,54	0,75
Alcalis . . . . .	0,42	0,66	0,41	1,05	3,18	0,53	1,39
Perte à la calcination . . . . .	17,78	13,00	12,00	11,81	10,51	9,43	8,66





## DEUXIÈME PARTIE

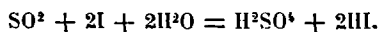
### ANALYSES SE RAPPORTANT A LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

---

#### I. — GAZ DU GRILLAGE DES BLENDES

On dose dans ces gaz l'anhydride sulfureux seul par la méthode de Reich, on la somme de l'anhydride sulfureux et de l'anhydride sulfurique<sup>1</sup>, c'est-à-dire l'acidité totale.

**1. Méthode de Reich.** — Elle est basée sur la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique sous l'action de l'iode d'après l'équation :



On fait usage de l'appareil suivant : un flacon F, de 250 à 300 c. c. de capacité (fig. 9), est relié, d'une part à la source gazeuse et, d'autre part, à un flacon A, rempli d'eau et servant d'aspirateur. Le tube *d* est fermé par un bouchon ; il sert à l'introduction de la solution d'iode. Une éprouvette graduée E permet de recueillir et de mesurer l'eau déplacée par le passage du gaz.

*Mode opératoire.* — On introduit dans le flacon d'absorption 150 c. c. d'eau, quelques grammes de bicarbonate sodique

<sup>1</sup> Lunge. *Zeitschrift f. Angew. Ch.*, 1890, 563.

et quelques gouttes d'une solution décime normale d'iode, préparée en dissolvant 12<sup>gr</sup>,7 d'iode pur dans une solution aqueuse concentrée de 18 gr. d'iodure potassique et diluant ultérieurement au volume d'un litre<sup>1</sup>. On ajoute 2 à 3 centimètres cubes d'empois d'amidon pour colorer le liquide en bleu. On réunit le flacon F à la source gazeuse et, ouvrant les pinces *a* et *b*, on laisse arriver le gaz en F jusqu'à ce que le liquide soit décoloré.

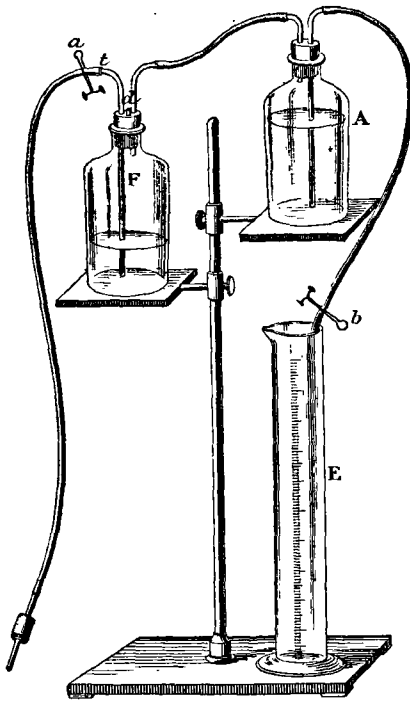


Fig. 9.

Cette première opération a pour but de remplir de gaz sulfureux le tube *t* qui réunit F à la source gazeuse. Au moment où la décoloration se produit en F, on interrompt l'arrivée du gaz, et on verse en F 10 c. c. de la solution d'iode. On ouvre ensuite la pince *b* jusqu'à ce que le gaz affleure à l'extrémité inférieure du tube *t*, puis, après avoir disposé l'éprouvette E de façon à recueillir l'eau qui s'écoule du flacon

aspirateur, on laisse arriver le gaz en F jusqu'à décoloration complète du liquide. On a soin d'agiter le contenu du flacon F pendant le passage du gaz. Le volume de l'eau qui s'est écoulée en E, augmenté du volume du gaz absorbé en F, représente le volume total du gaz mis en œuvre. 10 c. c. de solution décime normale d'iode correspondent à  $10 \times 0,0032$

<sup>1</sup> Voir la préparation page 100.



grammes  $\text{SO}_2$  qui occupent à  $0^\circ$  et sous une pression de 760 millimètres, un volume de 11,14 c. c. Si nous désignons par  $m$  le nombre de c. c. d'eau recueillis en E, la teneur centésimale en  $\text{SO}_2$  du gaz analysé sera donnée par la relation  $\frac{11,14 \times 100}{m + 11}$ .

Le tableau suivant donne directement les teneurs centésimales du gaz en anhydride sulfureux en supposant qu'on ait introduit dans l'appareil 10 c. c. de solution décime normale d'iode.

Pour	82	centimètres	cubes	d'eau	écoulée	12	p. 100	$\text{SO}_2$
—	86	—	—	—	—	11,5	—	—
—	90	—	—	—	—	11,0	—	—
—	95	—	—	—	—	10,5	—	—
—	100	—	—	—	—	10,0	—	—
—	106	—	—	—	—	9,5	—	—
—	113	—	—	—	—	9,0	—	—
—	120	—	—	—	—	8,5	—	—
—	128	—	—	—	—	8,0	—	—
—	138	—	—	—	—	7,5	—	—
—	148	—	—	—	—	7,0	—	—
—	160	—	—	—	—	6,5	—	—
—	175	—	—	—	—	6,0	—	—
—	192	—	—	—	—	5,5	—	—
—	201	—	—	—	—	5,25	—	—
—	212	—	—	—	—	5,0	—	—

**2. Méthode de Lunge.** — Elle consiste en un dosage acidimétrique donnant la teneur du gaz en anhydride sulfureux et anhydride sulfurique. L'appareil est à peu près identique à celui de Reich. Le flacon d'absorption F a 400 c. c. de capacité ; on y introduit 230 c. c. d'eau, 10 c. c. d'une solution décime normale de soude caustique<sup>1</sup>, et deux ou trois gouttes de solution de phénolphtaléine. Le tube qui amène le gaz est fermé à son extrémité inférieure, et percé dans la partie qui plonge sous le liquide de nombreux petits trous destinés à diviser le gaz. La manipulation est la même que dans la méthode de Reich. On entretient le courant gazeux jusqu'à ce

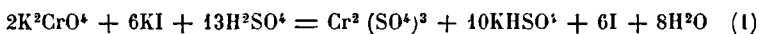
<sup>1</sup> Voir la préparation page 101.

que le contenu du flacon d'absorption soit décoloré. On calcule le résultat en anhydride sulfureux. On peut, pour l'évaluation du résultat, utiliser le tableau donné ci-dessus.

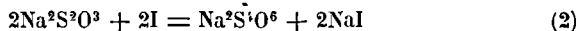
**Préparation de la solution 1/10 normale d'iode.** — On pèse 12<sup>sr</sup>,7 d'iode pur et on les introduit dans un matras jaugé de 1 litre contenant une solution aqueuse concentrée de 18 gr. d'iodure potassique. Lorsque tout l'iode est dissous, on dilue jusqu'au trait de jauge et on agite pour rendre le liquide homogène.

On contrôle le titre de cette solution à l'aide d'une solution d'hyposulfite sodique titrée elle-même au moyen de chromate potassique.

Le chromate potassique, traité par l'acide sulfurique et de l'iodure potassique, met en liberté une quantité correspondante d'iode d'après l'équation :



D'autre part, l'hyposulfite sodique réagit avec l'iode d'après l'équation :



On déduira donc de (2) le titre iode de la solution d'hyposulfite connaissant la quantité d'iode mise en liberté par un poids déterminé de chromate.

*Mode opératoire.* — On dissout 6<sup>sr</sup>,4 de chromate potassique pur dans l'eau et on dilue à 1 litre.

On fait d'autre part une solution de 26 gr. d'hyposulfite sodique cristallisé dans 1 litre d'eau.

On prélève 25 c. c. de la solution de chromate, on y ajoute 2 gr. d'iodure potassique pur, et on acidule par l'acide sulfurique. On fait ensuite couler dans le liquide, en se servant d'une burette graduée, la solution d'hyposulfite jusqu'à consommation presque complète de l'iode; on ajoute 2 c. c. d'empois d'amidon, et on continue avec précaution l'addition d'hyposulfite jusqu'à disparition de la coloration bleue de l'iodure d'amidon. Afin de ne pas être gêné par la teinte verte du sulfate chromique, on doit opérer en solution assez diluée.

On calcule le titre iode de la solution d'hyposulfite en divisant le poids d'iode mis en liberté par 25 c. c. de la solution de chromate, par le nombre de centimètres cubes d'hyposulfite employés.

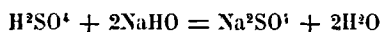
**Préparation de la solution décime normale de soude caustique.** — On pèse 50 gr. d'acide sulfurique concentré pur et on les dilue au volume d'un litre. On pèse, d'autre part, une ou deux prises d'essai de 1 gr. de carbonate sodique sec et pur qu'on a préalablement calciné modérément pour éliminer les dernières traces d'eau. On dissout dans l'eau le carbonate pesé et on ajoute à la solution quelques gouttes de la solution aqueuse de méthylorange<sup>1</sup>, puis on y laisse couler d'une burette graduée l'acide sulfurique jusqu'à ce que la teinte du liquide vire au rouge, et on note le volume d'acide employé. En se basant sur la réaction :



on calcule aisément la quantité d'acide sulfurique qui a réagi avec la prise d'essai de carbonate sodique et par suite la teneur en  $\text{H}^2\text{SO}^4$  de la solution d'acide sulfurique.

On dissout alors dans 1 litre d'eau environ 50 gr. de soude caustique pure du commerce.

On prélève 25 c. c. de cette solution et on les titre au moyen de l'acide sulfurique avec le méthylorange comme indicateur. On s'arrête lorsque la teinte du liquide vire au rouge, et on note le volume d'acide employé ; la teneur de cet acide en  $\text{H}^2\text{SO}^4$  étant connue, on calcule d'après l'équation,



la teneur en NaOH de la solution de soude.

Il ne reste plus alors pour préparer la solution décime normale qu'à prélever le volume de solution contenant 40 gr. de NaOH et à le diluer à 1 litre.

La solution titrée d'acide sulfurique se conserve indéfiniment ; on s'en servira pour vérifier de temps à autre le titre de la solution de soude.

## II. — ACIDE NITRIQUE

L'analyse de l'acide nitrique destiné à la fabrication de l'acide sulfurique comprend la détermination de la densité et les dosages du chlore et de l'acide sulfurique.

<sup>1</sup> Le méthylorange (diméthylaniline orange) en présence d'alcali colore le liquide en jaune ; sous l'action des acides, la teinte passe au rouge ; le virage est très net si l'on a soin de n'ajouter à la solution que la quantité d'indicateur nécessaire pour teinter à peine le liquide en jaune. Le méthylorange a l'avantage de ne pas être modifié par l'anhydride carbonique. Cet indicateur s'emploie en solution aqueuse à la dilution de 1 gr. par litre.

**1. Densité.** — Elle doit être de 36° B. (poids spécifique 1,3325) à la température de 15°. — Le cas échéant, on trouvera dans des tables spéciales l'influence de la température sur le poids spécifique.

**2. Dosage du chlore.** — On prélève 50 c. c. de l'acide, on ajoute 50 c. c. d'eau, puis on laisse couler centimètre cube par centimètre cube d'une burette graduée une solution de nitrate argentique titrée jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de trouble. On agite vivement entre deux additions successives du réactif afin de hâter le dépôt du chlorure d'argent. La solution argentique servant à ce dosage se prépare en dissolvant dans 1 litre d'eau 17 gr. de nitrate argentique cristallisé et pur. 1 c. c. de cette solution correspond à 0,00355 gr. de chlore. En multipliant le nombre de centimètres cubes employés pour le dosage par 0,071, on a le poids de chlore contenu dans un litre d'acide. Si nous représentons par  $x$  ce poids, la teneur en chlore par kilogramme d'acide est donnée par la relation :  $\frac{1000 x}{1332,5}$ .

**3. Dosage de l'acide sulfurique.** — A 50 c. c. de l'acide à analyser on ajoute 2 à 3 gr. de carbonate sodique pur, puis on évapore à siccité au bain-marie. On additionne vers la fin de l'évaporation de quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique afin d'assurer la décomposition complète de l'acide nitrique. Le résidu de l'évaporation est repris par quelques gouttes d'acide chlorhydrique et 50 c. c. d'eau ; on filtre, s'il y a lieu, la solution obtenue et on la traite par le chlorure barytique d'après page 17.

### III. — NITRATE DE SOUDE (SALPÊTRE DU CHILI)

L'analyse de ce produit comprend, outre la détermination de la teneur réelle en nitrate sodique, le dosage de l'eau, des matières insolubles, des sulfates et des chlorures.

**1. Dosage du nitrate sodique.** — Nous décrirons la méthode basée sur l'emploi du nitromètre. Elle consiste à décomposer

le nitrate par l'acide sulfurique et à réduire par le mercure l'acide nitrique à l'état d'oxyde nitrique dont on mesure le volume. On se sert avec avantage pour ce dosage du nitromètre de Lunge. Il se compose (fig. 10) d'un tube mesureur gradué relié par sa partie inférieure au moyen d'un tube en caoutchouc à un tube de niveau. La partie supérieure du tube mesureur se termine par un robinet à trois voies établissant la communication avec un petit godet ou avec un tube à dégagement recourbé. L'appareil étant chargé de mercure, on fait arriver le niveau de celui-ci en relevant le tube de niveau jusqu'au robinet qui termine le tube mesureur. On verse alors dans le godet la prise d'essai du nitrate à analyser, puis 1/2 c. c. d'eau pour la dissoudre au moins partiellement; on abaisse alors légèrement le tube de niveau, puis, à l'aide du robinet, on établit la communication entre le godet et le tube mesureur; on fait ainsi pénétrer dans ce dernier la solution du nitrate mélangée de cristaux; on rince avec 1/2 c. c. d'eau, puis on verse dans le godet, en deux ou trois fois, 15 c. c. d'acide sulfurique concentré et pur qu'on introduit ensuite dans le nitromètre. Pendant cette manipulation, il faut éviter soigneusement de laisser pénétrer de l'air dans l'appareil. On enlève alors le tube mesureur, puis, en l'inclinant fortement et en le redressant successivement un certain nombre de fois, on assure la décomposition complète de l'acide nitrique par le mercure. Lorsque le volume du gaz n'augmente plus, on fixe le tube mesureur au support et, après une demi-heure de repos, on procède à la lecture. Pour amener le gaz à la pression atmosphérique, on peut<sup>1</sup> opérer de la manière suivante : on règle

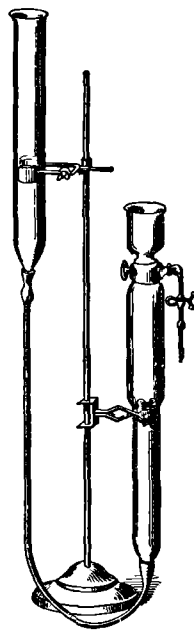


Fig. 10.

<sup>1</sup> L.-L. de Koninck. *Traité de Chimie anal. minérale qualitative et quantitative* 1891, p. 881.

la hauteur du tube de niveau de façon que le mercure soit au même niveau de part et d'autre ; dans ces conditions, vu la colonne d'acide contenue dans le tube mesureur, l'oxyde nitrique est à une pression un peu trop faible. On verse une couple de centimètres cubes d'acide sulfurique concentré dans le godet et on ouvre très légèrement le robinet ; une partie de l'acide passe dans la burette. On abaisse alors très délicatement le tube de niveau jusqu'à ce que, à une ou deux gouttes près, le reste de l'acide soit également descendu dans le tube mesureur ; on fixe le tube de niveau dans cette position ; on ferme le robinet, on attend que l'acide qui mouille les parois soit descendu et on lit le volume occupé par l'oxyde nitrique. On tient note en même temps de la température et de la pression barométrique. Des tables spéciales donnent le volume du gaz réduit à 0° et à 760 millimètres de pression.

On peut aussi, si l'on dispose d'un volumètre à gaz de Lunge, faire passer le gaz contenu dans le tube mesureur, dans l'appareil de mesurage du volumètre (V. p. 46) et en déterminer le volume dans cet appareil.

Dans le dosage du nitrate par le nitromètre, on doit avoir soin de proportionner la prise d'essai à la capacité du tube mesureur ; pour une capacité de 100 c. c., on opérera sur 0<sup>re</sup>,25 de matière.

2. Dosage de l'eau. — On pèse 10 gr. de matière dans un creuset de porcelaine, puis on chauffe jusqu'à fusion ; on pèse après refroidissement. La différence de poids correspond à l'eau.

3. Dosage des matières insolubles, des sulfates et des chlorures. — On dissout dans l'eau 10 gr. de nitrate ; les matières insolubles sont recueillies sur un filtre taré et pesées après dessiccation à 100°. La solution filtrée est diluée au volume de 250 c. c. dans un matras jaugé. On prélève 100 c. c. et on les évapore à siccité au bain-marie après addition de 10 c. c. d'acide chlorhydrique concentré. Le résidu de l'évaporation est humecté de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, repris par

l'eau et traité par le chlorure barytique d'après page 46 et suiv. En multipliant le poids de  $\text{SO}^3$  trouvé par 25, on a la teneur centésimale du nitrate en  $\text{SO}^3$ .

Dans une seconde prise d'essai de 100 c. c., on dose titrimétriquement les chlorures à l'aide d'une solution décime-normale de nitrate argentique (17 gr.  $\text{Ag NO}^3$  par litre). Le liquide est préalablement additionné de quelques gouttes de solution de chromate potassique. On continue l'addition du nitrate argentique jusqu'à apparition d'une teinte rose sale, due à la formation de chromate d'argent. En multipliant le poids de chlore trouvé par 25, on a la teneur centésimale en chlore de la matière.

#### IV. — GAZ A LA SORTIE DES CHAMBRES

**1. Dosage de l'oxygène.** — On dose l'oxygène par absorption au moyen du chlorure cuivreux ammoniacal. (V. pour la préparation de ce réactif p. 69.) On fait usage d'un appareil d'Orsat à un seul flacon d'absorption. La prise de gaz se fait à l'aide d'une tubulure pratiquée dans la conduite qui relie la queue de la chambre au Gay-Lussac.

Le gaz aspiré doit, avant son entrée dans l'appareil, être débarrassé des composés acides dont il est chargé. On le fait passer dans ce but à travers un flacon contenant une solution d'hydrate potassique ou sodique. La manipulation est exactement la même que pour le dosage de l'oxygène dans les gaz des générateurs. (V. p. 67.)

**2. Dosage des acides du soufre et de l'azote <sup>1</sup>.** — On dose, d'une part, tous les acides du soufre, d'autre part, tous ceux de l'azote sans s'inquiéter de leur degré d'oxydation.

Au moyen d'un aspirateur agissant d'une façon constante, on aspire au moins  $1/2$  mètre cube de gaz sortant de la tour de Gay-Lussac. Le volume  $V$  du gaz étant mesuré, par exemple, par jaugeage de l'aspirateur, on le réduit par le calcul à ce qu'il serait à  $0^\circ$  et 760 mm. de pression; soit  $V'$  le volume

<sup>1</sup> D'après Lunge. *Vade-mecum du fabricant de produits chimiques*. Paris, 1892.

obtenu. Afin de permettre des comparaisons pratiques, on renseigne en même temps que le résultat de l'essai le nombre de mètres cubes de chambre par kilogramme de soufre brûlé en vingt-quatre heures, entrant dans les chambres. (Moyenne d'une semaine.) On mentionne aussi la distance qui sépare l'endroit où se fait la prise d'essai du point où les gaz sortent de la tour. Le gaz est amené dans une série de quatre flacons au moyen de tubes d'un demi-millimètre de diamètre au maximum. Les trois premiers flacons contiennent 100 c. c. de soude caustique normale (40 gr. NaOH par l.) exempte de nitrates; le quatrième renferme 100 c. c. d'eau distillée. Le diamètre des flacons doit être tel que la hauteur du liquide dans chacun d'eux soit au moins de 75 mm.

Les gaz sont analysés au point de vue : 1° de leur acidité totale (évaluée en  $\text{SO}^3$ ); 2° de leur teneur en soufre; 3° de leur teneur en azote sous forme d'acides. Le soufre et l'azote sont calculés en grammes, par mètre cube de gaz réduit à 0° et 760 millimètres de pression.

L'analyse se fait de la manière suivante : on dilue à un volume déterminé l'ensemble du contenu des quatre flacons; on prélève un tiers du liquide, et on titre jusqu'à acidité au moyen d'acide sulfurique normal (49 gr.  $\text{H}^2\text{SO}^4$  par litre). On connaît ainsi l'acidité totale formée par les acides sulfureux, sulfurique, nitreux et nitrique. Soit  $x$  le nombre de c. c. d'acide sulfurique normal employés.

Un second tiers du liquide est versé dans une solution chaude de permanganate potassique additionnée d'une forte quantité d'acide sulfurique pur. Il doit finalement rester un léger excès de permanganate qu'on détruit par addition de quelques gouttes de solution d'acide sulfureux. On s'arrête lorsque le liquide n'a plus qu'une faible teinte rose. Dans ces conditions, tous les acides de l'azote sont transformés en acide nitrique sans qu'il y ait d'anhydride sulfureux en excès. L'acide nitrique formé est ensuite dosé au moyen de sulfate ferreux; on opère de la manière suivante. On introduit dans un matras 25 c. c. d'une solution contenant par litre 100 gr. de sulfate



ferreux cristallisé et 100 c. c. d'acide sulfurique concentré pur; on ajoute 20 à 25 c. c. d'acide sulfurique concentré pur, puis, après avoir laissé refroidir, on verse dans le liquide le mélange traité par le permanganate. Le matras est fermé par un bouchon dans lequel passent deux tubes, dont l'un est relié à un appareil à anhydride carbonique et dont l'autre est fermé par un peu d'eau. On expulse d'abord l'air au moyen d'un courant d'anhydride carbonique, puis on chauffe le liquide qui, d'abord, a pris une coloration foncée sous l'action de l'oxyde nitrique, jusqu'à ce qu'il soit devenu jaune clair. L'essai peut durer de un quart d'heure à une heure, suivant la proportion d'acide nitrique et celle de l'acide sulfurique ajouté. On titre ensuite en retour le sulfate ferreux en excès, au moyen d'une solution demi-normale de permanganate potassique<sup>1</sup> (donnant par centimètre cube 0,004 gr. d'oxygène); soit  $y$  le nombre de centimètres cubes de permanganate employés.

La solution de sulfate ferreux s'altérant assez rapidement, on en contrôlera chaque jour le titre au moyen de la solution de permanganate. On opérera sur 25 c. c. de solution ferreuse. Soit  $z$  le nombre de centimètres cubes de permanganate employés pour ce titrage.

On déduit alors au moyen des nombres  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , l'acidité totale exprimée en  $\text{SO}^2$ , le soufre et l'azote par mètre cube de gaz, d'après les équations suivantes :

$$1^{\circ} \text{ Acidité totale par mètre cube exprimée en grammes } \text{SO}^2 = \frac{0,120 (100 - x)}{V};$$

$$2^{\circ} \text{ Soufre en grammes par mètre cube } = \frac{0,003 (600 - 6x - z + y)}{V};$$

$$3^{\circ} \text{ Azote en grammes par mètre cube } = \frac{0,007 (z - y)}{V}.$$

### 3. Dosage de l'oxyde nitrique<sup>2</sup>. — L'oxyde nitrique peut être

<sup>1</sup> La solution demi-normale de permanganate peut être préparée directement en dissolvant dans l'eau et diluant au volume d'un litre 15<sup>gr</sup>,803 de permanganate pur de commerce. Si on ne dispose pas d'un produit chimiquement pur, on détermine la teneur réelle en permanganate, au moyen du sel de Mohr (sulfate ferroso-ammonique). La solution de permanganate potassique conservée à l'abri des poussières et de la lumière ne s'altère sensiblement qu'au bout de plusieurs mois.

<sup>2</sup> D'après Lunge, *Vade-mecum*, etc. Paris, 1892.

contenu dans les gaz de sortie, même après le passage du gaz par les flacons d'absorption décrits à l'article précédent. Ce gaz n'est, en effet, pas absorbé par les hydrates alcalins. Pour le doser, on intercale entre le flacon à eau distillée et l'aspirateur, un tube d'absorption (fig. 11) contenant 30 c. c. d'une solution demi-normale de permanganate potassique et 1 c. c. d'acide sulfurique de densité 1,23. On fait passer le gaz dans l'appareil pendant vingt-quatre heures, puis on transvase le contenu du tube dans un gobelet; on ajoute 50 c. c. de la solution de sulfate ferreux décrite à l'article précédent (ces 50 c. c. correspon-

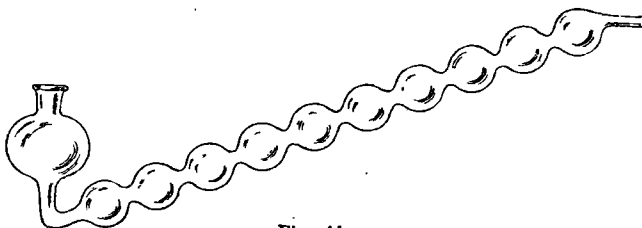


Fig. 11.

dent à 2z c. c. de permanganate), et on titre par le permanganate le liquide décoloré, jusqu'à réapparition d'une teinte rose persistante. Soit  $u$  le nombre de centimètres cubes de permanganate employés. L'oxyde nitrique a donc consommé  $(30 + u - 2z)$  c. c. de solution demi-normale de permanganate, ce qui correspond par chaque mètre cube du volume  $V'$  qui a traversé l'appareil à un nombre de grammes d'azote exprimé par :  $\frac{0,007(30 + u - 2z)}{3V'}$ .

#### V. — ACIDES DU GAY-LUSSAC (NITROSES)

1. Dosage de l'anhydride nitreux ( $N^2O^3$ ). — Le procédé est basé sur la réduction du permanganate potassique par l'acide nitreux d'après l'équation :



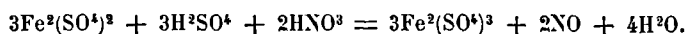
On introduit l'acide à analyser dans une burette graduée

munie d'un robinet de verre. D'autre part, on verse dans un gobelet de verre 50 c. c. d'une solution demi-normale de permanganate potassique (15<sup>gr</sup>,803 de ce sel par l.) additionnés de 250 c. c. d'eau à la température d'environ 40°. On laisse couler l'acide dans cette solution en agitant constamment jusqu'à décoloration complète.

Le tableau suivant donne les quantités pour cent en poids d'acide nitrique à 36° B. auxquelles correspondent les diverses teneurs en acide nitreux, lorsqu'on emploie 50 c. c. de permanganate demi-normal (1 c. c. de cette solution = 0<sup>gr</sup>,0095 N<sup>2</sup>O<sup>3</sup>) et lorsque l'acide analysé est à la concentration de 60° B. (densité = 1,710.)

NOMBRE de centimètres cubes d'acide employés.	P. 100 HNO <sup>2</sup> à 36° B.	NOMBRE de centimètres cubes d'acide employés.	P. 100 HNO <sup>3</sup> à 36° B.
10 . . . . .	8,71	31 . . . . .	2,82
11 . . . . .	7,29	32 . . . . .	2,72
12 . . . . .	7,27	33 . . . . .	2,64
13 . . . . .	6,70	34 . . . . .	2,56
14 . . . . .	6,20	35 . . . . .	2,49
15 . . . . .	5,80	36 . . . . .	2,42
16 . . . . .	5,45	37 . . . . .	2,36
17 . . . . .	5,12	38 . . . . .	2,28
18 . . . . .	4,84	39 . . . . .	2,23
19 . . . . .	4,58	40 . . . . .	2,17
20 . . . . .	4,34	41 . . . . .	2,12
21 . . . . .	4,14	42 . . . . .	2,08
22 . . . . .	3,95	43 . . . . .	2,02
23 . . . . .	3,77	44 . . . . .	1,98
24 . . . . .	3,62	45 . . . . .	1,93
25 . . . . .	3,47	46 . . . . .	1,89
26 . . . . .	3,33	47 . . . . .	1,85
27 . . . . .	3,23	48 . . . . .	1,81
28 . . . . .	3,10	49 . . . . .	1,78
29 . . . . .	2,98	50 . . . . .	1,74
30 . . . . .	2,91		

2. Dosage de l'ensemble des composés nitreux exprimés en N<sup>2</sup> O<sup>5</sup> : a.) Par titrage. — La méthode repose sur l'oxydation du sulfate ferreux par l'acide nitrique d'après l'équation :



On prépare une solution acide de sulfate ferreux, en dissolvant 100 gr. de ce sel dans l'eau, ajoutant 100 c. c. environ d'acide sulfurique concentré pur et diluant le tout au volume d'un litre. On établit ensuite le rapport existant entre cette solution et une solution demi-normale de permanganate potassique. On titre pour cela, au moyen de cette dernière, 25 c. c. de la solution ferreuse jusqu'à coloration rose persistante.

Le rapport étant connu, on introduit dans un matras qu'on peut fermer au moyen d'un bouchon muni d'une soupape de Mohr, le liquide ayant servi à l'essai décrit en 1. et dans lequel tous les composés de l'azote sont à l'état d'acide nitrique à la suite de l'oxydation de l'acide nitreux par le permanganate. Ce liquide contient un nombre connu  $n$  de centimètres cubes de l'acide analysé. On ajoute ensuite 25 c. c. de la solution ferreuse et 2 à 3 gr. de bicarbonate sodique (afin d'expulser l'air du matras). On fait alors bouillir jusqu'à ce que le liquide devienne jaune clair. Après avoir laissé refroidir, on titre au moyen de la solution de permanganate le sel ferreux en excès; on s'arrête lorsque la coloration rose du permanganate persiste.

1 c. c. de la solution demi-normale de permanganate correspond à 0<sup>sr</sup>,009 de N<sup>2</sup> O<sup>3</sup>.

Soit  $x$  le nombre de centimètres cubes de permanganate correspondant à 25 c. c. de la solution ferreuse.

Soit  $y$  le nombre de centimètres cubes de permanganate employés au titrage du sel ferreux en excès.

La relation  $(x - y) 0^{sr},009$  donne en grammes la quantité D de N<sup>2</sup> O<sup>3</sup> contenue dans les  $n$  centimètres cubes d'acide du Gay-Lussac soumis à l'essai après oxydation de l'acide nitreux (voir 1.) par le permanganate.

On arrive à connaître ainsi la teneur de l'acide analysé en produits nitreux exprimés en acide nitrique.

La teneur en acide nitrique s'établit de la manière suivante: Les 50 c. c. de permanganate employés en 1. (p. 108) correspondent à :  $50 \times 0,0093 = 0^{sr},475$  N<sup>2</sup> O<sup>3</sup> contenus dans  $n$  c. c. de l'acide analysé. Ce nombre est augmenté dans le rapport de 76 (p. moléculaire de N<sup>2</sup> O<sup>3</sup>) à 108 (p. moléculaire de N<sup>2</sup> O<sup>5</sup>), puis

déduit de D. Le nouveau nombre ainsi obtenu exprime le poids de N<sup>2</sup>O<sup>5</sup> existant dans les  $n$  c. c. d'acides du Gay-Lussac mis en œuvre.

Pour établir les teneurs par litre, il suffit de multiplier les nombres obtenus pour les teneurs des  $n$  c. c. en N<sup>2</sup>O<sup>3</sup> et en N<sup>2</sup>O<sup>5</sup> par  $\frac{1000}{n}$ .

b). **Par le nitromètre.** — Si l'on agite les acides sulfuriques nitreux avec du mercure, tous les acides de l'azote passent à l'état d'oxyde nitrique dont on peut mesurer le volume au moyen du nitromètre (fig. 10). On remplit la branche graduée de cet appareil avec du mercure en élevant le tube de niveau; on tourne le robinet à trois voies de manière que tous ses canaux soient fermés, et on fait couler l'acide sulfurique nitreux dans la coupe de verre en se servant d'une pipette de 1 c. c., divisée en centièmes. (Si les acides sont très nitreux on n'en emploiera que 0<sup>r</sup>,5; s'ils sont faibles, on en prendra de 2 à 5 c. c.) On abaisse ensuite le tube de niveau, on ouvre avec précaution le robinet pour faire arriver l'acide sulfurique nitreux dans l'appareil, sans qu'il y ait entraînement d'air, on verse dans la coupe 2 à 3 c. c. d'acide sulfurique absolument exempt d'acides de l'azote, on les fait passer dans le nitromètre et on renouvelle la même manipulation en ne mettant dans la coupe que 1 à 2 c. c. d'acide. On provoque ensuite le dégagement gazeux; pour cela on enlève le tube mesureur de son support, on le place horizontalement puis on le relève brusquement; on recommence plusieurs fois la même manœuvre; enfin, on agite pendant une à deux minutes jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz. On dispose alors les deux branches de l'appareil en surélevant le niveau du mercure dans le tube de niveau relativement à celui qu'il occupe dans le tube mesureur de la quantité nécessaire pour faire équilibre à la couche d'acide contenue dans le dernier. On admet que 1 mm. de mercure équilibre une couche de 6<sup>mm</sup>,5 d'acide. On ne peut donner au tube sa position définitive que lorsque le gaz a pris la température de l'enceinte et lorsque la mousse s'est dépo-

sée. On note alors le volume occupé par le gaz, la température et la pression barométrique.

On réduit à 0° et 760 mm. au moyen de tables spéciales.

1 c. c. de NO dégagé correspond à 0,0366 p. 100 N = 0,0785 p. 100 NO = 0,0995 p. 100 N<sup>2</sup>O<sup>3</sup> = 0,1648 p. 100 HNO<sup>3</sup> = 0,3116 p. 100 acide nitrique à 36° B. lorsqu'on a opéré sur 1 c. c. d'acide sulfurique nitreux de 60° B.

Au lieu de faire par le calcul la réduction du volume gazeux obtenu, on peut faire passer l'oxyde nitrique, contenu dans le tube mesureur du nitromètre dans celui du volumètre à gaz. Pour cela, on place les deux tubes en regard l'un de l'autre, après avoir, en élevant le tube de niveau du volumètre à gaz, rempli le tube A (fig. 3) de mercure jusqu'à l'extrémité du petit tube latéral; on réunit ce dernier bout à bout, par un tube de caoutchouc, au petit tube latéral du nitromètre, de façon qu'il ne puisse rester d'air emprisonné entre eux; cela s'obtient aisément en fixant d'avance le caoutchouc sur le tube latéral du volumètre à gaz et en faisant arriver le mercure jusqu'à son extrémité.

On élève ensuite le tube de niveau du nitromètre, en abaissant celui du volumètre à gaz et on ouvre avec précaution les robinets correspondants. Lorsque la pression au tube de niveau du nitromètre a chassé tout le gaz dans A et que l'acide contenu dans le tube mesureur du nitromètre est arrivé jusqu'au robinet du volumètre à gaz, on ferme ce dernier, ainsi que celui du nitromètre et on sépare de nouveau les deux appareils. Pour la lecture finale on procède comme il est dit page 48.

Mais comme l'appareil décrit page 46 et suivantes est construit pour le mesurage des gaz humides, il faut, dans le cas qui nous occupe, placer les tubes B et C de manière que le niveau du mercure en B soit au-dessous du niveau de mercure en A d'autant de millimètres que l'exige la tension de la vapeur d'eau à la température existante, et faire usage d'un volumètre à gaz permettant la lecture de 10 c. c. de gaz environ.

c). On peut aussi<sup>1</sup> établir le rapport des trois acides de l'azote d'après les données fournies par le nitromètre et le titrage par le permanganate (v. p. 108).

Si  $a$  représente le nombre de centimètres cubes NO trouvé par le nitromètre, et si

$b$  représente le nombre de centimètres cubes de O calculé d'après le titrage par le permanganate (1 mgr. O = 0<sup>cc</sup>,7; donc 1 c. c. de permanganate demi-normal = 4 mgr. O = 2<sup>cc</sup>,8).

On a :

$$\begin{array}{rcl} x & = & \text{le volume de NO correspondant à N}^2\text{O}^3; \\ y & = & \text{— — — — — à N}^2\text{O}^4; \\ z & = & \text{— — — — — à HNO}^3. \end{array}$$

Si  $4b > a$ , on prend :

$$x = 4b - a; \quad y = 2(a - 2b) \quad \text{ou} \quad = a - x$$

Si  $4b < a$ , on prend :

$$y = 4b; \quad z = a - 4b.$$

## VI. — ANALYSE DE L'ACIDE SULFURIQUE

1. Recherche de petites quantités des acides de l'azote. — La recherche est basée sur le fait que la diphénylamine produit au contact des moindres traces des acides de l'azote une coloration bleue intense.

On prépare le réactif en dissolvant 0<sup>gr</sup>,5 de diphénylamine dans 100 c. c. d'acide sulfurique concentré pur; on ajoute ensuite 20 c. c. d'eau. Si l'acide sulfurique dont on fait usage n'est pas absolument exempt de produits nitreux, on peut le purifier en le faisant bouillir avec une petite quantité de sulfate ammonique. — Le réactif, préparé comme il vient d'être dit, se conserve presque indéfiniment.

Pour rechercher les acides de l'azote dans de l'acide sulfu-

<sup>1</sup> Lunge, *Taschenbuch f. Sodafabrikation*. Berlin, 1892.

rique concentré, on met dans une petite éprouvette environ 2 c. c. de l'acide à essayer, puis, à l'aide d'une pipette, on laisse couler avec précaution 1 c. c. de la solution de diphénylamine, de façon qu'elle se superpose à l'acide.

Si l'on a affaire à un acide dilué, on introduit d'abord dans l'éprouvette le réactif, et on lui superpose l'acide à analyser. En présence d'acides de l'azote, même en quantité extrêmement faible, il se produit à la zone de contact des deux liquides une coloration bleue intense.

*Remarque.* — Il y a lieu de remarquer que les composés du sélénium donnent aussi une coloration bleue avec la diphénylamine ; le cas échéant, on s'assurera que l'on a bien affaire à des acides de l'azote en recherchant si l'acide analysé décolore la solution de sulfate d'indigo.

**2. Dosage colorimétrique de petites quantités d'acide nitrique<sup>1</sup>.** — On utilise pour ce dosage une solution de 0<sup>sr</sup>,2 de brucine dans 100 c. c. d'acide sulfurique concentré pur et une solution de nitrate potassique contenant dans 100 c. c. 0<sup>sr</sup>,0721 de ce sel pur.

On prélève 10 c. c. de la solution de nitrate, on les introduit dans un matras jaugé de 100 c. c. et on remplit jusqu'au trait de jauge au moyen d'acide sulfurique concentré pur. 1 c. c. de cette solution contient 0<sup>mgr</sup>,01 d'azote sous forme d'acide nitrique.

Les réactifs peuvent être conservés dans des burettes à robinets de verre bien bouchées. La burette qui contient la solution de nitrate doit être graduée en 1/20 de c. c., de façon à permettre une lecture très exacte.

Les acides à analyser peuvent être soumis directement à l'essai s'ils ont une densité d'au moins 1,700 ; si leur poids spécifique est plus faible, ils doivent être préalablement additionnés d'une quantité connue d'acide sulfurique concentré pur, jusqu'à obtention de la densité voulue.

<sup>1</sup> Lunge et Lwoff. *Zeitschrift f. Angew. Ch.*, 1894, p. 345.



On fait usage pour les essais de cylindres en verre mince parfaitement incolore gradués de 1 à 50 c. c. La partie graduée occupe une hauteur d'environ 24 cm., le tube se prolonge au-dessus de la graduation sur une hauteur de 10 cm., ceci, afin de rendre l'agitation possible. Les cylindres de Hehner, portant à 5 cm. du fond un robinet en verre, sont très recommandables.

Pour opérer un essai, on fait couler dans un de ces cylindres 1 c. c. de la solution de nitrate potassique et 1 c. c. de la solution de brucine, puis on ajoute de l'acide sulfurique concentré pur jusqu'au trait 50. Le contenu du tube est ensuite versé dans un matras et chauffé vers 70 à 80°. Lorsque la teinte rouge qui se produit d'abord a viré au jaune de soufre, on laisse refroidir, puis on transvase de nouveau le contenu du matras dans le cylindre gradué.

On fait parallèlement un essai avec l'acide à analyser. Si la teinte jaune obtenue est plus accentuée que celle du témoin, on remplace une partie déterminée du contenu du cylindre par de l'acide sulfurique concentré pur, jusqu'à obtention de l'égalité de teinte.

Connaissant le volume d'acide soumis à l'essai, et la teneur de la solution de nitrate en  $N^2O^6$ , on calcule aisément sa teneur en acide nitrique.

La présence du sélénium n'a pas d'influence nuisible; le fer, en quantité notable, peut accentuer l'intensité de la coloration obtenue.

**3. Dosage colorimétrique de l'acide nitreux<sup>1</sup>.** — Le procédé est basé sur la coloration rouge que donne avec l'acide nitreux le réactif de Griess<sup>2</sup>. Pour préparer ce dernier, on dissout 0,1 gr. d' $\alpha$ -naphthylamine blanche, pure, dans 100 c. c. d'eau; on fait

<sup>1</sup> Lunge et Lwoff. *Zeitschrift f. Ang. Ch.*, 1894, p. 345.

<sup>2</sup> L'acide nitreux transforme l'acide sulfanilique (acide paramido-benzolsulfonique  $C^6H^3NH^2SO^3H$ ) en combinaison diazoïque, qui se combine à son tour avec la naphthylamine pour former l'acide azobenzol-naphthylamine sulfonique  $C^{16}H^{13}N SO^3$ . La solution de ce dernier acide est rouge intense en présence d'acides minéraux.

bouillir pendant un quart d'heure, puis on ajoute 5 c. c. d'acide acétique cristallisable (ou une quantité équivalente d'acide dilué), puis 1 gr. d'acide sulfanilique dissous dans 100 c. c. d'eau.

Le réactif doit être conservé en flacon hermétiquement bouché. S'il se colorait en rouge sous l'action de l'acide nitreux de l'atmosphère, on le décolorerait en l'agitant avec de la poussière de zinc et en filtrant.

On prépare une solution nitreuse type en dissolvant dans 100 c. c. d'eau 0<sup>gr</sup>,0493 de nitrite sodique (contenant 0<sup>gr</sup>,0100 d'azote). On prélève 10 c. c. de cette solution et on les dilue au volume de 100 c. c. au moyen d'acide sulfurique concentré pur ; 1 c. c. de la nouvelle solution contient 0<sup>mg</sup>,01 d'azote à l'état de nitrite.

Pour faire un essai, on place dans deux éprouvettes de même diamètre 1 c. c. du réactif et 40 c. c. d'eau. Après avoir mélangé, on ajoute de part et d'autre 5 gr. d'acétate sodique solide, puis dans une des éprouvettes on laisse couler 1 c. c. de la solution type ; dans l'autre, 1 c. c. de l'acide à analyser.

Après avoir agité, on compare les colorations produites après un temps déterminé, cinq minutes par exemple. S'il y a lieu, on répète l'essai, en comparant la coloration produite par l'acide à analyser à celle de témoins contenant 2, 3, 4, etc., c. c. de la solution type.

**4. Dosage du plomb.** — On dilue 50 à 100 c. c. d'acide de quatre fois environ leur volume d'eau ; dans ces conditions, le sulfate de plomb dissous dans l'acide concentré se précipite. Lorsque le précipité est rassemblé au fond du vase, on filtre et on achève le dosage du sulfate de plomb d'après la page 22.

**5. Dosage de l'arsenic.** — Le filtrat séparé du sulfate de plomb est traité par l'anhydride sulfureux, afin, notamment, de réduire à l'état arsénieux les composés arséniques. Après avoir chassé l'excès de ce gaz par ébullition, on fait passer dans le liquide un courant d'acide sulfhydrique qui précipite l'arsenic à l'état

de sulfure arsénieux. On recueille ce dernier sur un filtre en papier durci, on le lave à l'eau chargée d'acide sulfhydrique, puis, au moyen d'un jet de pissette, on fait arriver tout le précipité dans un petit gobelet. On ajoute de l'acide nitrique (densité 1,400), on chauffe au bain-marie, on concentre la solution, s'il y a lieu, par évaporation, et on filtre. Le filtrat, contenant tout l'arsenic à l'état d'acide arsenique, est additionné de quelques centimètres cubes d'une solution de nitrate argentique et d'ammoniaque très diluée, afin de neutraliser l'acide nitrique libre. Dès que le liquide tend à devenir neutre, tout l'arsenic se précipite sous forme d'arséniate d'argent  $\text{Ag}^3\text{AsO}^4$  qu'on laisse déposer. On filtre le précipité, après s'être assuré qu'il ne se forme plus de nouveau précipité ni par le nitrate argentique, ni par une goutte d'ammoniaque diluée ou d'acide nitrique dilué. On lave l'arséniate d'argent à l'eau chaude, on le dissout dans de l'acide nitrique chaud, dilué, enfin on titre l'argent contenu dans la solution au moyen d'une solution titrée de sulfocyanure ammonique<sup>1</sup>, en se servant de l'alun ferrique comme indicateur. De la quantité d'argent trouvée, on déduit la proportion d'arsenic contenu dans l'acide sulfurique. 3Ag correspondent à 1As.

6. Dosage du fer. — Le filtrat séparé du précipité de sulfure d'arsenic est, après oxydation au moyen de l'acide nitrique, traité par l'ammoniaque en excès qui précipite le fer à l'état d'hydrate ferrique; le précipité obtenu contient souvent de l'alumine, surtout lorsqu'on a affaire à de l'acide de Glover; le cas échéant, on le redissoudra dans l'acide chlorhydrique et on titrera le fer par le permanganate potassique après réduction par le zinc (v. p. 78).

7. Dosage du zinc. — On traite par l'acide sulfhydrique le filtrat ammoniacal séparé du précipité ferrique. Dans ces conditions, le zinc se précipite à l'état de sulfure.

<sup>1</sup> On prépare une solution approximativement déci-normale de sulfocyanure ammonique en dissolvant dans un litre d'eau 8 gr. de ce sel; on titrera cette solution en la faisant agir sur un poids connu de  $\text{Ag NO}^3$  pur.

Après avoir laissé déposer complètement le précipité, on le recueille sur un filtre, puis on le redissout dans 5 c. c. d'acide chlorhydrique ; on fait bouillir la solution obtenue afin d'éliminer toute trace d'acide sulfhydrique, puis on ajoute 20 c. c. d'ammoniaque concentrée. Après avoir laissé refroidir, on titre le zinc au moyen d'une solution diluée de sulfure sodique et par comparaison avec un titre de teneur en zinc connue.

---

# APPENDICE

## I. — Poids atomiques

D'après OSTWALD

ÉLÉMENTS	H = 1	ÉLÉMENTS	H = 1
Aluminium . . . . .	27,01	Mercure . . . . .	199,8
Antimoine . . . . .	119,92	Molybdène . . . . .	95,6
Argent . . . . .	107,60	Nickel . . . . .	58,82
Arsenic . . . . .	74,78	Niobium . . . . .	53,9
Azote . . . . .	14	Or . . . . .	196,6
Baryum . . . . .	136,6	Osmium . . . . .	191,4
Bismuth . . . . .	207,3	Oxygène . . . . .	15,95
Bore . . . . .	10,97	Palladium . . . . .	105,7
Brome . . . . .	79,71	Phosphore . . . . .	30,93
Cadmium . . . . .	111,75	Platine . . . . .	194,2
Cæsium . . . . .	132,3	Plomb . . . . .	206,3
Calcium . . . . .	39,87	Potassium . . . . .	39,02
Carbone . . . . .	11,96	Rhodium . . . . .	102,7
Cerium . . . . .	139,75	Rubidium . . . . .	85,44
Chlore . . . . .	35,34	Ruthénium . . . . .	103,48
Chrome . . . . .	52,13	Samarium . . . . .	149,5
Cobalt . . . . .	58,81	Scandium . . . . .	43,96
Cuivre . . . . .	63,1	Sélénium . . . . .	78,85
* Didyme { Pr . . . . .	143,15	Silicium . . . . .	28,31
{ Nd . . . . .	140,37	Sodium . . . . .	22,99
Erbium . . . . .	165,5	Soufre . . . . .	31,96
Etain . . . . .	117,72	Strontium . . . . .	87,2
Fer . . . . .	55,83	Tantale . . . . .	128,6
Fluor . . . . .	18,94	Tellure . . . . .	124,6
Gallium . . . . .	69,68	Thallium . . . . .	203,5
Germanium . . . . .	72,08	Thorium . . . . .	231,7
Glucinium . . . . .	9,07	Thulium . . . . .	170,4
Hydrogène . . . . .	1	Titane . . . . .	47,95
Indium . . . . .	113,33	Tungstène . . . . .	183,4
Iridium . . . . .	192,6	Uranium . . . . .	238,65
Iode . . . . .	126,47	Vanadium . . . . .	51,04
Lanthane . . . . .	138	Ytterbium . . . . .	172,65
Lithium . . . . .	7,01	Yttrium . . . . .	88,4
Magnésium . . . . .	24,30	Zinc . . . . .	65,3
Manganèse . . . . .	54,83	Zirconium . . . . .	90,42

## 2. — Facteurs

POUR LE CALCUL DES ANALYSES PAR PESÉE

CHERCHÉ	TROUVÉ	FACTEUR	CHERCHÉ	TROUVÉ	FACTEUR
Aluminium.	$\text{Al}^2\text{O}^3$	0,5304	Etain . . .	$\text{SnO}^2$	0,7862
Antimoine.	$\text{Sb}^2\text{O}^3$	0,7903	Fer . . . .	$\text{Fe}^2\text{O}^3$	0,7001
— . .	$\text{Sb}^2\text{S}^3$	0,7150	Fluor . . .	$\text{CaF}^2$	0,4885
Argent. . .	$\text{AgCl}$	0,7327	Magnésium	$\text{Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7$	0,2161
Arsenic . .	$\text{Mg}^2\text{As}^2\text{O}^7$	0,4842	Manganèse.	$\text{Mn}^2\text{O}^4$	0,7203
— . .	$\text{MgNH}^4\text{AsO}^4$	0,4145	— . .	$\text{MnS}$	0,6315
— . .	$\text{As}^2\text{S}^3$	0,6092	Mercure . .	$\text{HgS}$	0,8620
Baryum . .	$\text{BaSO}^3$	0,5882	— . .	$\text{HgCl}$	0,8496
— . .	$\text{BaCO}^3$	0,6957	Phosphore.	$\text{Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7$	0,2795
— . .	$\text{BaSiF}^6$	0,49015	Plomb. . .	$\text{PbSO}^4$	0,6829
Bismuth . .	$\text{BiOCl}$	0,8017	— . . . .	$\text{PbS}$	0,8658
— . .	$\text{Bi}^2\text{O}^3$	0,8966	Potassium .	$\text{KCl}$	0,5246
Cadmium . .	$\text{CdO}$	0,875	— . .	$\text{K}^2\text{SO}^4$	0,4489
— . .	$\text{CdS}$	0,7774	— . .	$\text{K}^2\text{PtCl}^6$	0,1610
— . .	$\text{CdSO}^4$	0,5385	Silicium. . .	$\text{SiO}^2$	0,4673
Calcium . .	$\text{CaO}$	0,7443	Sodium . .	$\text{NaCl}$	0,3939
— . .	$\text{CaCO}^3$	0,4001	— . . . .	$\text{Na}^2\text{SO}^3$	0,3243
	$\text{BaSO}^3$	0,1887	Soufre. . .	$\text{BaSO}^3$	0,1374
Anhydride } carbonique. }	$\text{CaCO}^3$	0,43995	Anhydride } sulfurique }	"	0,3432
	$\text{BaCO}^3$	0,2231			
Chlore. . .	$\text{AgCl}$	0,2473	Titane. . .	$\text{TiO}^2$	0,6115
Cuivre. . .	$\text{CuO}$	0,7982	Zinc. . . .	$\text{ZnO}$	0,8026
— . . . .	$\text{Cu}^2\text{S}$		— . . . .	$\text{ZnS}$	0,6698

## 3. — Tension de la vapeur d'eau

POUR LES TEMPÉRATURES COMPRISES ENTRE 10 ET 25° C.

TEMPÉRATURE	TENSION	TEMPÉRATURE	TENSION
Degrés	Millimètres	Degrés	Millimètres
+ 10	9,15	+ 18	15,354
11	9,78	19	16,345
12	10,44	20	17,394
13	11,146	21	18,500
14	11,895	22	19,667
15	12,688	23	20,9
16	13,529	24	22,2
17	14,415	25	23,566

## ERRATA

---

1. Ligne 6 en bas, au lieu de : magnésie, soufre, lire : *magnésie, oxygène, soufre.*
  7. Ligne 2 en haut, au lieu de : 15 c. c., lire : 50 c.c.  
Au lieu de la note 3, lire : *On peut, au lieu de brome, employer l'acide nitrique pour la réoxydation des sels ferreux, à condition de détruire ultérieurement (v. p. 8) 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 ferri-cyanure.*
  16. Ligne 13 en haut, au lieu de : soufre utile, lire : *soufre total.*
  45. Ligne 10 en bas, au lieu de : bromure argentique, lire : *précipité argentique.*
  49. Ligne 12 en haut, au lieu de : 5 gr., lire : 0,5 gr.
  73. Ligne 8 en haut, au lieu de : anhydrique, lire : *anhydride.*
  83. Ligne 14 en haut, au lieu de : chamotte réfractaire, lire : *terre réfractaire.*
  107. Note 4, ligne 3, au lieu de : de commerce, lire : *du commerce.*
  112. Ligne 5 en bas, au lieu de : de mercure, lire : *du mercure.*
-



# TABLE DES MATIÈRES

---

AVANT-PROPOS. . . . .	I
-----------------------	---

## PREMIÈRE PARTIE

### ANALYSES SE RAPPORTANT A LA FABRICATION DU ZINC

I. <i>Minerais de zinc</i> . . . . .	1
1. Dosage du zinc . . . . .	2
2. Dosage du plomb . . . . .	10
3. Dosage de l'argent . . . . .	12
4. Dosage de l'or . . . . .	15
5. Dosage du soufre . . . . .	16
II. <i>Analyse complète des minerais de zinc</i> . . . . .	19
1. Matières insolubles, arsenic, antimoine, cuivre, plomb (par voie humide), bismuth, cadmium, fer, aluminium et manganèse . . . . .	20
2. Dosage de la chaux, de la magnésie et de l'anhydride carbonique . . . . .	30
3. Dosage de l'anhydride sulfurique . . . . .	32
4. Recherche et dosage du mercure . . . . .	32
5. Recherche du fluor . . . . .	33
III. <i>Applications de l'électrolyse à l'analyse des minerais de zinc</i> . . . . .	34
1. Dosage du cuivre . . . . .	34
2. Dosage du plomb . . . . .	35
IV. <i>Détermination de la perte au grillage des blendes</i> . . . . .	36
V. <i>Perte à la calcination des calamines</i> . . . . .	36
VI. <i>Dosage à faire au cours du grillage</i> . . . . .	36
VII. <i>Détermination des différents états de combinaison du soufre dans         la blende grillée</i> . . . . .	37

VIII. <i>Crasses, cendres et oxydes de zinc</i> . . . . .	38
1. Dosage du zinc . . . . .	38
2. Dosage du chlore . . . . .	39
3. Recherche et dosage de l'étain . . . . .	39
IX. <i>Mattes (zinc dur)</i> . . . . .	40
1. Dosage du zinc . . . . .	40
2. Recherche de l'étain . . . . .	40
X. <i>Zinc brut</i> . . . . .	41
1. Dosage du plomb et du cadmium et recherche du cuivre et de l'étain . . . . .	41
2. Dosage du fer . . . . .	43
3. Recherche de l'arsenic et de l'antimoine . . . . .	45
XI. <i>Poussières de zinc</i> . . . . .	45
XII. <i>Cendres plombeuses brutes des fours à zinc</i> . . . . .	46
1. Dosage du plomb . . . . .	50
2. Dosage de l'argent . . . . .	50
XIII. <i>Cendres plombeuses lavées</i> . . . . .	51
1. Dosage du plomb et de l'argent . . . . .	51
2. Dosage du carbone, des matières siliceuses et des métaux autres que le plomb et l'argent . . . . .	52
3. Dosage du soufre . . . . .	54
XIV. <i>Houilles</i> . . . . .	54
1. Dosage de l'humidité . . . . .	54
2. Dosage des cendres . . . . .	55
3. Dosage des matières volatiles et du coke . . . . .	56
4. Dosage du soufre . . . . .	56
5. Détermination du pouvoir calorifique . . . . .	59
6. Examen des cendres . . . . .	66
XV. <i>Gaz des générateurs; fumées</i> . . . . .	67
1. Gaz des générateurs . . . . .	67
2. Fumées . . . . .	72
3. Rapport d'air . . . . .	72
4. Perte calorifique par les fumées . . . . .	73
XVI. <i>Terres réfractaires (argiles)</i> . . . . .	74
<i>a). Analyse chimique</i> . . . . .	75
1. Dosage de l'humidité, des matières organiques et de l'eau combinée . . . . .	76
2. Silice totale, acide titanique, fer, aluminium, chaux et magnésie . . . . .	76
3. Silice combinée et sable . . . . .	79
4. Alcalis . . . . .	79
<i>b). Essai pyrométrique</i> . . . . .	81
Méthode de Seger . . . . .	81

TABLE DES MATIÈRES

125

XVII. <i>Pyrométrie</i> . . . . .	84
1. Pyromètre calorimétrique de Fischer . . . . .	85
2. Pyromètre thermo-électrique de Le Châtelier. . . . .	87
XVIII. <i>Echantillonnage</i> . . . . .	88
Dosage de l'humidité, dans les minerais, houilles, terres réfractaires, etc., à la réception à l'usine. . . . .	90
<i>Exemples d'analyses se rapportant aux diverses catégories de matières     examinées dans la première partie</i> . . . . .	92

DEUXIÈME PARTIE

ANALYSES SE RAPPORTANT A LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

I. <i>Gaz du grillage des blendes</i> . . . . .	97
1. Méthode de Reich. . . . .	97
2. Méthode de Lunge . . . . .	99
II. <i>Acide nitrique</i> . . . . .	101
1. Densité. . . . .	102
2. Dosage du chlore. . . . .	102
3. Dosage de l'acide sulfurique. . . . .	102
III. <i>Nitrate de soude (salpêtre du Chili)</i> . . . . .	102
1. Dosage du nitrate sodique. . . . .	102
2. Dosage de l'eau. . . . .	104
3. Dosage des matières insolubles, des sulfates et des chlo- rures . . . . .	104
IV. <i>Gaz à la sortie des chambres</i> . . . . .	105
1. Dosage de l'oxygène . . . . .	105
2. Dosage des acides du soufre et de l'azote. . . . .	105
3. Dosage de l'oxyde nitrique . . . . .	107
V. <i>Acides du Gay-Lussac (nitroses)</i> . . . . .	108
1. Dosage de l'anhydride nitreux. . . . .	108
2. Dosage de l'ensemble des composés nitreux exprimés en $N^2O^5$ . . . . .	109
VI. <i>Analyse de l'acide sulfurique</i> . . . . .	113
1. Recherche de petites quantités des acides de l'azote. . . . .	113
2. Dosage colorimétrique de petites quantités d'acide ni- trique. . . . .	114
3. Dosage colorimétrique de l'acide nitreux. . . . .	115
4. Dosage du plomb. . . . .	116
5. Dosage de l'arsenic . . . . .	116

## TABLE DES MATIÈRES .

6. Dosage du fer. . . . .	117
7. Dosage du zinc. . . . .	117

## APPENDICE

1. Poids atomiques d'après Ostwald. . . . .	119
2. Facteurs pour le calcul des analyses par pesée . . . . .	120
3. Tension de la vapeur d'eau entre 10 et 25° centigrades. . . . .	121

---

ÉVREUX, IMPRIMERIE DE CHARLES HÉRISSEY .