

D^R CARL FRIEDHEIM ET L. GAUTIER

PRÉCIS
D'ANALYSE CHIMIQUE
QUANTITATIVE
DES SUBSTANCES MINÉRALES

PARIS & LIÈGE

CH. BÉRANGER EDITEUR

PRÉCIS
D'ANALYSE CHIMIQUE
QUANTITATIVE
DES SUBSTANCES MINÉRALES

MÊME LIBRAIRIE

- C. SCHNABEL. **Traité de métallurgie générale.** Traduit d'après la deuxième édition allemande par le D^r L. GAUTIER. 1 volume gr. in-8°, avec 768 figures dans le texte. Relié. 30 fr.
- C. SCHNABEL. **Traité théorique et pratique de métallurgie.** *Cuivre, plomb, argent, or.* Traduit de l'allemand par le D^r L. GAUTIER. 1 volume gr. in-8°, de 836 pages, avec 586 figures dans le texte. Relié 40 fr.
- C. SCHNABEL. **Traité théorique et pratique de métallurgie.** *Zinc, cadmium, mercure, bismuth, étain, antimoine, arsenic, nickel, cobalt, platine, aluminium.* Traduit de l'allemand par le D^r L. GAUTIER. 1 volume gr. in-8°, de 648 pages, avec 373 figures dans le texte. Relié. 30 fr.
- W. BORCHERS. **Traité d'électrométallurgie.** *Magnésium, lithium, glucinium, sodium, potassium, calcium, aluminium, cérium, lanthane, didyme, cuivre, argent, or, zinc, cadmium, mercure, étain, plomb, bismuth, antimoine, chrome, manganèse, fer, nickel, cobalt, platine, etc.* Traduit d'après la deuxième édition allemande par le D^r L. GAUTIER. 1 volume gr. in-8°, avec 498 figures dans le texte. 25 fr.
- W. OEHLMÜLLER. **Guide pratique pour l'analyse de l'eau.** *Analyse chimique, micrographique et bactériologique.* Traduit d'après la deuxième édition allemande par le D^r L. GAUTIER. 1 volume in-8°, avec 76 figures dans le texte et une planche. Relié. 40 fr.
- M. BÜCHELER. **Manuel de distillerie.** *Guide pratique pour l'alcoolisation des grains, des pommes de terre et des matières sucrées.* Traduit de l'allemand et augmenté de nombreuses additions par le D^r L. GAUTIER. 1 volume gr. in-8°, avec 436 figures dans le texte. Relié. 20 fr.
- F. FISCHER. **Manuel pour l'essai des combustibles et le contrôle des appareils de chauffage.** Traduit d'après la quatrième édition allemande par le D^r L. GAUTIER. 1 volume in-12, avec 54 figures dans le texte. Relié. 6 fr.
- V. HÖBLING. **Traité de la fabrication des matières de blanchiment.** Traduit de l'allemand par le D^r L. GAUTIER. 1 volume gr. in-8°, avec 250 figures dans le texte. Relié. 45 fr.
- M. KLAR. **Traité pratique des emplois chimiques du bois.** *Carbonisation du bois en vases clos, fabrication de l'acide acétique, de l'alcool méthylique, de l'acétone et autres produits dérivés.* Traduit de l'allemand par le D^r L. GAUTIER. 1 volume gr. in-8°, avec 59 figures dans le texte. Relié. 45 fr.
- J. JICINSKY. **Manuel de la ventilation des mines.** *Atmosphère des mines, grisou, production et répartition du courant d'aérage, ventilation des travaux, éclairage des mines, explosions de grisou et incendies miniers, appareils de sauvetage.* Traduit d'après la quatrième édition allemande, revu et augmenté par le D^r L. GAUTIER. 1 volume gr. in-8°, avec 254 figures dans le texte et deux planches en couleurs. Relié. 45 fr.
- H. SCHREIB. **Traité de la fabrication de la soude d'après le procédé à l'ammoniaque.** Traduit de l'allemand par le D^r L. GAUTIER. 1 volume gr. in-8°, avec 124 figures dans le texte et 3 planches. Relié. 48 fr.
-

PRÉCIS
D'ANALYSE CHIMIQUE
QUANTITATIVE
DES SUBSTANCES MINÉRALES

COMPRENANT

l'analyse volumétrique, l'analyse des gaz et l'électrolyse

PAR

LE D^r CARL FRIEDHEIM

Professeur de chimie minérale, analytique et industrielle
à l'Université de Berne.

TRADUIT D'APRÈS LA SIXIÈME ÉDITION ALLEMANDE

PAR

Le D^r L. GAUTIER

Avec 42 figures dans le texte.

PARIS ET LIÈGE

LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE, CH. BÉRANGER. ÉDITEUR

SUCCESSEUR DE BAUDRY ET C^o

PARIS, 15, RUE DES SAINTS-PÈRES, 45

LIÈGE, 21, RUE DE LA RÉGENCE

1906

Tous droits réservés.

PRÉFACE

L'auteur a eu pour but en rédigeant ce *Précis d'analyse chimique quantitative des substances minérales* d'exposer en un nombre de pages aussi petit que possible tout ce qui peut servir à guider les premiers pas des commençants dans l'étude de cette partie de la chimie analytique.

Après une description succincte des *opérations et appareils* nécessaires pour l'analyse quantitative, M. Friedheim expose, avec des détails suffisants pour la pratique, les principales méthodes de l'*analyse volumétrique* et il s'occupe ensuite des méthodes typiques les plus importantes pour l'*analyse des gaz* et des appareils qu'elle emploie.

Les principes généraux de l'*analyse électrolytique*, à l'aide de laquelle on peut maintenant doser un certain nombre d'éléments avec une grande précision, font l'objet d'un chapitre particulier, le mode d'application de cette méthode analytique, qui est une méthode pondérale, étant indiqué dans le chapitre relatif à cette dernière, à propos des éléments auxquels l'électrolyse est avantageusement applicable.

L'*analyse pondérale* est exposée sous forme d'exemples se rapportant à des matières qui se rencontrent dans la nature ou à des produits des industries chimique et métallurgique. Un chapitre particulier est consacré à l'examen des *méthodes spéciales* et des *applications*. Dans ce chapitre, on suppose que

celui qui y a recours est familiarisé avec les méthodes décrites antérieurement ; il y est question de problèmes qui ne peuvent être résolus que par le chimiste déjà très exercé.

Pour le *calcul des analyses*, qui fait l'objet d'un chapitre particulier, on a pris pour base les poids atomiques rapportés à l'*unité oxygène* : malgré cela, l'auteur a donné, outre la table calculée avec cette unité, une autre table dressée en prenant pour base l'*unité hydrogène*. La marche à suivre pour le *contrôle des poids et des appareils de mesure* est également indiquée dans un appendice, afin que le commençant puisse s'assurer par lui-même de leur exactitude.

Nous espérons que cette édition française de l'œuvre du savant professeur de Berne sera favorablement accueillie des élèves de nos laboratoires, ainsi que des chimistes qui s'occupent particulièrement d'analyses de minerais et de produits métallurgiques.

Melle (Deux-Sèvres), mai 1906.

D^r L. GAUTIER.

PRÉCIS D'ANALYSE CHIMIQUE QUANTITATIVE DES SUBSTANCES MINÉRALES

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

A. — Introduction.

L'analyse de tout corps inorganique, que ce soit un minéral, un produit industriel ou un produit métallurgique, est *qualitative* ou *quantitative*.

L'*analyse qualitative*, qui a pour objet la détermination de la nature des éléments de la substance à examiner, doit toujours précéder l'*analyse quantitative*. Cela est nécessaire, non seulement parce que l'on doit tout d'abord savoir *ce que* contient un corps, avant que l'on puisse songer à déterminer la *quantité* de ses éléments, mais encore parce que l'essai qualitatif fournit en même temps des indications relativement aux méthodes à employer pour l'analyse quantitative, le choix de ces méthodes dépendant toujours de la nature des éléments. Ainsi, l'analyse qualitative d'un silicate, qu'il s'agisse d'un minéral ou d'une scorie, indiquera déjà si, lors de l'analyse quantitative, il doit être ou non décomposé par des acides; l'analyse qualitative de sulfures peut permettre de résoudre la question de savoir si leur dissolution, en vue de l'analyse quantitative, doit être faite avec de l'acide azotique ou de l'acide chlorhydrique.

L'essai qualitatif préalable offre encore un autre avantage, qui mérite d'être signalé; il fait en même temps reconnaître les *éléments principaux* d'une substance, puisque naturellement les corps, dont la quan-

tité prédomine dans une combinaison, frappent le plus l'attention et un œil tant soit peu exercé les reconnaît rapidement comme tels. Cela doit être pris en considération pour l'analyse quantitative, parce que fréquemment un seul et même corps doit être séparé de ceux qui l'accompagnent d'une manière différente, suivant qu'il se trouve en grande quantité ou seulement en petite quantité dans une combinaison.

L'exécution de l'analyse quantitative des corps inorganiques est tantôt facile, tantôt plus ou moins difficile. Même si, comme dans le présent ouvrage, qui est destiné à guider les premiers pas des débutants dans l'analyse quantitative, on ne s'occupe que partiellement des combinaisons contenant des minéraux rares, les corps se rencontrant fréquemment sont encore si nombreux que le nombre des méthodes de séparation et de dosage qu'il y a lieu de considérer est lui-même extraordinairement grand. Nous ne pouvons pas dans les pages suivantes mentionner *tous* les cas en particulier et les expliquer par des exemples, mais cela doit avoir lieu pour les *plus importants*. Ils sont choisis de façon qu'une connaissance approfondie des méthodes données dans cet ouvrage mettra le chimiste en état de pouvoir se servir de presque tous les autres procédés non mentionnés ici et se rendre compte des résultats contenus dans des travaux originaux.

Si l'on examine avec attention les méthodes de séparation et de détermination quantitatives usitées dans la chimie analytique, on remarque qu'il n'en est que très peu desquelles on puisse attendre une grande *exactitude* et encore moins une exactitude absolue. A ces méthodes rares appartiennent, par exemple, le dosage du baryum par précipitation à l'état de sulfate au moyen de l'acide sulfurique, le dosage de l'argent par précipitation à l'état de chlorure au moyen de l'acide chlorhydrique, celui du calcium par précipitation à l'état d'oxalate, au moyen de l'acide oxalique, et réciproquement. Dans beaucoup de cas, au contraire, le corps à *séparer* présente des propriétés qui rendent difficile son dosage exact. Ainsi, il arrive souvent qu'un précipité n'est pas tout à fait insoluble, ou bien la présence d'un corps fait qu'un autre corps est précipité en même temps partiellement par un réactif, dans lequel il est par lui-même facilement et complètement soluble. Ainsi, par exemple, on dose souvent le magnésium par le phosphate de sodium en présence d'ammoniaque, bien que le phosphate ammoniaco-magnésien qui se forme alors soit un peu soluble dans l'eau. L'hydroxyde d'aluminium est facilement soluble dans l'hydroxyde de potassium, tandis que l'hydroxyde ferrique ne s'y dissout pas; mais, si l'on fait bouillir un mélange des deux avec un assez grand excès

d'hydroxyde de potassium, le dernier contient toujours un peu du premier, si l'on n'a pas usé de précautions particulières.

Si maintenant il est souvent impossible d'arriver à une exactitude absolue, il est cependant du devoir de l'analyste de toujours s'en rapprocher aussi près que possible. La connaissance de nombreux petits artifices pourra ici lui venir en aide, mais il devra avant tout faire de consciencieux efforts pour éviter absolument toute circonstance qui pourrait nuire à l'exactitude.

Les débutants dans l'analyse chimique quantitative doivent donc s'imposer comme première règle *la plus grande exactitude et le plus grand soin*. L'adresse dans les opérations mécaniques, telle que la pesée, la dessiccation, la précipitation, la filtration, l'évaporation, etc., offre une très grande importance pour l'obtention de résultats exacts. Même la plus petite perte, se produisant par projection ou résultant de ce qu'en versant un liquide d'un vase dans un autre on en a laissé répandre ou laissé glisser une goutte sur les parois, etc., doit être scrupuleusement évitée ; si cependant une pareille perte s'est produite, il faut sans retard recommencer l'analyse, car il est plus fâcheux d'arriver à un résultat incertain que de n'en obtenir aucun, parce que pour avoir celui-là on a sacrifié inutilement du temps et de la peine. *Aucun travail ne doit être fait avec hâte, si l'exactitude doit en souffrir*. Ainsi, pour différentes raisons, il est de nombreux précipités qui ne doivent être filtrés que longtemps après la précipitation. S'ils doivent être ultérieurement chauffés au rouge, il faut en général qu'ils aient été préalablement séchés à l'air, parce que autrement, lors du chauffage intense auquel ils sont soumis, il se produit facilement une perte par projection de quelques-unes de leurs particules en dehors du vase. Lorsqu'on évapore des solutions, il faut toujours avoir recours à une douce chaleur, car, si le liquide entrait en ébullition, il en serait facilement projeté un peu en dehors du vase.

Un autre objet très important est le *choix convenable des vases*, dans lesquels on pratique les opérations. On doit, avant tout, dans l'analyse quantitative, et cela est une règle qu'il ne faut jamais manquer d'observer, *éviter tout transport inutile d'un corps d'un vase dans un autre*, parce que cette opération entraîne nécessairement une petite perte. Tout transvasement d'un liquide d'un gobelet de verre dans une capsule, ou de cette dernière dans le premier, diminue l'exactitude, abstraction faite de ce que l'eau nécessaire pour le lavage du vase vidé augmente la quantité du liquide, et souvent alors une longue et minutieuse évaporation doit être effectuée. Ainsi, ce serait une grande faute

de recueillir dans un gobelet de verre un liquide duquel le zinc doit être précipité par le carbonate de sodium, parce que, le verre étant attaqué par les carbonates alcalins, cette précipitation doit être faite dans des capsules en porcelaine ; il en serait de même avec un liquide qui doit être évaporé à siccité, opération pour laquelle on doit presque toujours choisir une capsule. Si l'on voulait au contraire effectuer le traitement d'un sulfure par l'eau régale dans une capsule en porcelaine et la décomposition d'un silicate se gélatinisant dans un ballon, cela serait tout aussi peu pratique, parce que dans le *premier cas* il se produit facilement une projection par suite du dégagement gazeux, et que dans le *second cas* une partie de l'hydroxyde de silicium séparé adhère ordinairement au verre si fortement qu'il n'est pas facile de la retirer du vase. Ces quelques indications suffiront pour attirer l'attention des commençants sur l'importance qu'il y a à décider, avant de procéder à une opération analytique, dans quelle espèce de vases elle doit être effectuée, et pour leur montrer que l'on doit toujours chercher à faire un choix tel que toutes les opérations subséquentes puissent être pratiquées, sans qu'il soit nécessaire de changer pour un autre un vase mal choisi.

Pour *séparer* l'un de l'autre les éléments d'une substance, on ajoute en général un corps formant avec l'un des éléments une combinaison qui par sa nature peut être facilement *isolée* (le plus souvent par insolubilité). C'est pour cela que les précipités jouent un rôle important dans l'analyse chimique. Mais la forme de combinaison sous laquelle un corps est isolé en vue de sa *séparation* d'avec un autre corps ne convient que dans les cas les plus rares pour son *dosage* immédiat. La règle suivante est d'une application tout à fait générale : *tout corps doit être dosé sous une forme de combinaison sous laquelle il est le moins altéré par l'air et la chaleur, sous laquelle par conséquent son poids peut être déterminé avec toute la précision possible.*

Quelques exemples feront mieux comprendre ce qui précède : Si dans un corps l'acide sulfurique doit être dosé, cela a lieu par transformation de ce dernier en sulfate de baryum ; si la teneur en fer d'un composé ferrique doit être déterminée, on transforme le fer en hydroxyde ferrique. Dans les deux cas, en chauffant simplement au rouge le précipité produit (afin d'éliminer l'eau y adhérant mécaniquement ou combinée chimiquement), on peut obtenir du sulfate de baryum pur ou de l'oxyde ferrique pur, qui peuvent ensuite être pesés. Avec leur poids, on peut alors calculer la teneur en acide sulfurique ou en fer des corps examinés, si l'on connaît exactement (comme c'est

en effet le cas), la composition du sulfate de baryum et de l'oxyde ferrique. Les principes sur lesquels on doit se baser pour effectuer le calcul seront développés dans un chapitre particulier (Ch. VII).

Tandis que dans ces cas les corps peuvent être isolés immédiatement sous une forme telle que leur détermination puisse avoir lieu directement, cela cependant, comme on l'a dit, n'est pas le cas *ordinaire*. Si l'on avait, par exemple, à analyser un mélange de sulfate de cuivre et de sulfate de zinc, ce qui semblerait le plus commode serait de précipiter le cuivre au moyen de l'hydroxyde de potassium à l'état d'oxyde cuivrique et de peser ce dernier après chauffage au rouge. Mais cela n'est pas possible, parce que lors du traitement du mélange par l'hydroxyde de potassium, il se précipiterait toujours en même temps une partie du zinc sous forme d'hydroxyde, bien que ce dernier soit soluble par lui-même dans l'hydroxyde de potassium. On doit donc dans ce cas, avoir recours à un autre *agent de séparation* des deux éléments. Un pareil agent est l'hydrogène sulfuré, par lequel le cuivre peut être isolé exempt de zinc de la solution rendue acide. Le précipité ainsi obtenu est, il est vrai, dans certaines circonstances, du sulfure cuivrique pur, mais il ne peut pas servir pour la *détermination* directe de la teneur en cuivre, parce que pendant la dessiccation et la pesée il s'oxyde au contact de l'air, et constitue par suite finalement un mélange dont la richesse en cuivre ne peut pas être calculée. Nous devons donc d'abord faire passer le sulfure cuivrique sous une forme convenable pour la pesée. C'est ce que l'on fait en le chauffant dans le gaz hydrogène, par lequel il est transformé en sulfure cuivreux indécomposable à l'air, dont le poids peut être exactement déterminé et dont la composition invariable nous offre un moyen pour calculer avec une grande précision la quantité du cuivre qu'il renferme.

Si nous avons à analyser un alliage d'étain et de plomb, nous doserons l'étain à l'état de bioxyde, le plomb à l'état de sulfate, parce que ce sont les formes les moins altérables sous lesquelles les deux métaux peuvent être obtenus.

Ces exemples montrent donc que la forme, sous laquelle un corps peut être séparé d'un autre, n'est pas toujours celle sous laquelle il est déterminé et qu'en outre cette dernière ne correspond pas à celle sous laquelle le corps se trouve dans la substance à analyser.

En outre, *toute recherche analytique doit être aussi simple que possible*, car à mesure qu'augmente le nombre des opérations l'exactitude diminue. C'est pour cela que les analyses qui réussissent le mieux sont celles dans lesquelles les opérations sont, depuis le commencement

jusqu'à la fin, effectuées dans un seul et même vase, de sorte que le degré de l'exactitude dépend presque uniquement des pesées. L'analyse des oxydes métalliques réductibles par le gaz hydrogène, comme, par exemple, l'oxyde cuivrique, l'oxyde ferrique, donne par suite des résultats relativement très exacts, et de pareilles méthodes simples ont été employées par les chimistes, surtout lorsqu'il s'agissait de la détermination des poids atomiques, sur lesquels sont basés tous les autres calculs. Mais, malheureusement, il n'est que peu d'analyses qui puissent être effectuées d'une manière aussi simple. La plupart des minéraux, des produits industriels et métallurgiques ont une composition compliquée, qui occasionne des opérations multiples et qui fait que, malgré toute l'attention scrupuleuse que puisse apporter le chimiste, le résultat obtenu est cependant moins exact.

Lorsqu'on a achevé une analyse, qu'on a déterminé tous les éléments du corps examiné, et que, d'après la forme sous laquelle ils ont été dosés, on a calculé leur quantité sous la forme sous laquelle ils sont contenus dans le corps, en les additionnant, on n'obtiendra presque jamais exactement la quantité du corps primitivement employée, ou si, comme on le fait ordinairement, pour rendre la comparaison plus commode, on calcule les résultats pour 100 parties de la substance employée, la somme ne sera presque jamais égale à 100. Cela ne pourra se rencontrer que quelquefois *par hasard*. Il y aura au contraire une *perte* ou un *excès*, ce qui s'observe même dans les travaux des chimistes les plus exercés et est inévitable, parce que tous les travaux empiriques sont plus ou moins imparfaits.

La *grandeur de la perte* dans une analyse ne fournit par elle-même aucune indication sur le degré d'exactitude du travail. Or, il est tout à fait impossible de prétendre qu'un chimiste exercé ne devrait jamais avoir plus de 1 p. 100 de perte dans ses analyses. L'opinion que l'on peut se faire à ce sujet dépend au contraire de la *nature* et du *nombre* des éléments à séparer. Si ces derniers sont faciles à déterminer, c'est-à-dire s'ils peuvent être séparés nettement les uns des autres, s'ils peuvent être pesés sous une forme inaltérable, et si leur nombre n'est pas grand, la perte, avec un bon travail, doit s'élever tout au plus à $1/3$ - $1/2$ p. 100. Au contraire, l'analyse effectuée avec soin d'un corps, qui compte six éléments ou un plus grand nombre et parmi lesquels il y en a qui ne se laissent pas séparer exactement, peut donner plus de 1 p. 100 de perte et être relativement tout aussi exacte que celle avec la perte de $1/2$ p. 100. Un examen approfondi du nombre et de la nature des substances à séparer permet seul d'apprécier exactement la

grandeur de la perte permise ; sans aucune explication, il est tout à fait impossible de se faire une opinion sur ce point.

Si, dans un travail *soigné*, on a une perte de plusieurs unités pour cent avec une substance dont les éléments pas trop nombreux sont faciles à doser, cela indique qu'un élément a échappé à l'analyse qualitative, comme, par exemple, l'eau, un métal alcalin, le fluor, l'ammoniac, etc.

Fréquemment, on constate un *excès de poids*, qui, avec les commençants, provient le plus ordinairement du lavage imparfait des précipités et qui souvent résulte de ce que, au lieu d'un oxyde, il est séparé un sel basique, dont l'acide est alors pesé en même temps. Ainsi, par exemple, l'hydroxyde ferrique, qui est précipité par l'ammoniaque d'une solution sulfurique, peut contenir de l'acide sulfurique ; de même, l'hydroxyde d'aluminium, qui a été précipité en présence d'un sel de potassium, contient du potassium. Mais quelquefois l'excès de poids n'est qu'apparent : on détermine et on calcule maintes fois, par exemple, des métaux sous forme d'un degré d'oxydation plus élevé que celui sous lequel ils se trouvaient réellement dans la substance analysée. Le surplus d'oxygène est alors la cause de cet excès, qui souvent fournit l'occasion de reconnaître la présence du degré d'oxydation inférieure, qui sans cela serait passé inaperçue.

On a dit précédemment que très fréquemment un corps est déterminé sous forme d'une combinaison de lui-même avec un autre corps et que, avec la quantité de cette combinaison, dont la composition est connue, on calcule la quantité du corps à doser. Mais la nature de cette combinaison, sa composition, n'est pas du tout indifférente, elle a au contraire souvent une influence considérable sur l'*exactitude du résultat*. Plus est petite, dans la combinaison obtenue lors de l'analyse, la quantité du corps à déterminer, plus aussi se réduit toute erreur dans le dosage ou plus est grande l'exactitude de ce dernier et réciproquement.

Un exemple fera mieux comprendre ce qui précède. Supposons que nous ayons à doser le soufre dans une combinaison et que nous l'ayons obtenu, par suite de la méthode employée, sous la forme de sulfate de baryum, BaSO_4 , c'est-à-dire dans une combinaison avec le baryum et l'oxygène. Le poids moléculaire du sulfate de baryum étant égal à 233,49, le poids atomique du soufre à 32,06 et une molécule de BaSO_4 contenant un atome de S, il y a dans 233,49 parties en poids de BaSO_4 32,06 parties en poids de soufre, c'est-à-dire dans 100 parties BaSO_4 13,73 parties de soufre. Ici, la quantité du corps à doser, du soufre, ne s'élève donc qu'à $1/7$ environ de la quantité de la combinaison, dans

laquelle nous le séparons et le pesons. Si, maintenant, dans la détermination de la quantité du sulfate de baryum nous avons commis une erreur (et, comme on l'a dit, il n'est aucun travail, même le plus exact, qui soit absolument exempt d'erreur), si nous obtenons, par exemple, 1 p. 100 de moins, de ce que nous devons attendre, d'après la quantité de soufre réellement présente, il se trouvera aussi, il est vrai, dans la quantité du soufre calculée, une erreur, mais naturellement très réduite. Si, au lieu de 1 gramme de sulfate de baryum, on avait obtenu 0,99 gr., la quantité calculée avec ce dernier nombre serait 0,1359 gr., tandis qu'elle devrait être réellement égale à 0,1373 gr. L'erreur, qui est pour le sulfate de baryum = 0,01 ou 1 cgr., s'élève pour le soufre à 0,0014 ou seulement à 1,4 mgr. En d'autres termes : l'erreur qui est commise lors de la détermination du sulfate de baryum se réduit jusqu'à près de 1/7 de sa grandeur absolue, si avec le poids de ce dernier on calcule celui du soufre. On peut donc dire, en s'exprimant d'une façon tout à fait générale, l'erreur, lors du dosage d'un corps sous forme d'une combinaison de ce corps, se réduit pour ce dernier dans une proportion sensiblement égale à celle dans laquelle il se trouve dans la combinaison tout entière.

De là résulte donc que l'on doit chercher à séparer et à peser tout corps sous la forme de la combinaison qui le renferme en quantité aussi petite que possible, et que l'on doit s'efforcer, si la substance à examiner ne contient que de très faibles quantités d'un corps, de faire passer ce dernier dans une forme de combinaison en renfermant aussi peu que possible. On peut, par exemple, peser le phosphore sous forme de pyrophosphate de magnésium avec 27,84 p. 100 P ou d'acide phosphomolybdique ne contenant que 1,723 p. 100 P. Si maintenant la substance à analyser ne contenait que 0,001 gr. P, on trouverait avec un travail soigné en transformant le phosphore en pyrophosphate de magnésium le poids de ce dernier égal à 0,0036 gr. et en le convertissant en acide phosphomolybdique, la détermination du poids de ce dernier donnerait 0,0580 gr., on pourrait donc, faisant abstraction complète des causes d'erreur inévitables, en employant la dernière méthode obtenir des résultats à peu près seize fois plus exacts qu'avec la première.

Dans la plupart des cas, la combinaison en laquelle est transformé un corps à doser possède effectivement un poids plus grand que ce corps lui-même ; l'erreur d'analyse inévitable se réduit donc lors du calcul ; d'autres cas sont cependant aussi possibles.

On pourrait, par exemple, parvenir à déterminer la quantité de l'oxyde ferrique contenu dans une solution, en faisant agir sur celle-ci

l'hydrogène sulfuré et pesant le soufre ainsi séparé (d'après l'équation schématique : $\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{H}^2\text{S} = 2\text{FeO} + \text{H}^2\text{O} + \text{S}$). Comme pour chaque molécule d'oxyde ferrique (c'est-à-dire 159,76 parties en poids) réduite à l'état d'oxyde ferreux, il n'est obtenu que 1 atome de soufre, c'est-à-dire seulement 32,06 parties en poids, ou comme la quantité du corps à calculer est cinq fois plus grande que la quantité de celui d'après la quantité duquel il est déterminé, il est facile de reconnaître que si, par exemple, on avait obtenu en moins 0,01 gr. de soufre, le calcul donnerait également 0,05 gr. en moins d'oxyde ferrique. L'erreur se multiplie donc ici autant de fois que la substance trouvée et pesée est contenue dans la quantité de la substance à calculer qui lui correspond.

Lors de l'analyse d'un corps, tous les éléments ne sont pas toujours séparés directement et déterminés d'après leur poids. Il y a, en effet, des substances dont la détermination exacte est si difficile, qu'il vaut mieux doser les autres substances combinées avec elles et retrancher leur somme du poids total du corps. La différence correspond alors à la quantité de la substance non déterminable qu'il s'agit de trouver. On nomme ce procédé *détermination indirecte* ou *détermination par perte* ou *par différence*. Ainsi, il arrive souvent que l'on détermine par perte l'eau dans quelques sels ou acides, comme l'acide azotique, l'acide borique, etc., ainsi que le fluor. Mais, naturellement, cela n'est possible que lorsque *tous* les autres éléments peuvent être dosés avec précision, parce que, comme il est facile de le comprendre, toutes les erreurs dans le dosage de ces éléments atteignent celui qu'il s'agit de déterminer indirectement.

*Il ne faut jamais rejeter les corps séparés et pesés dans le cours de l'analyse d'une substance, car après que celle-là est achevée il est indispensable, dans nombre de cas, de les essayer qualitativement au point de vue de leur pureté et éventuellement de les soumettre à une nouvelle détermination quantitative*¹. Cela est nécessaire, d'une part, pour être sûr que la séparation des substances a eu lieu d'une façon suffisamment exacte, que l'un des éléments ne contient pas un peu de l'autre, et, d'autre part, parce que — sur ce point la somme de leur poids d'ailleurs exacte ne fournit aucun renseignement — on peut encore trouver de petites portions d'autres substances, qui lors de l'essai qualitatif sont passées inaperçues, ce qui peut facilement arri-

¹ On les conserve dans de petits tubes en verre bouchés, convenablement étiquetés, en ayant toujours soin, lorsqu'on les introduit dans ces tubes, que la perte de substance soit aussi petite que possible.

ver, surtout lorsqu'on n'a pas pu employer beaucoup de la substance à analyser. Comme on doit savoir pour chaque cas particulier quelles sont, d'après la marche de l'analyse, les substances qui peuvent être contenues dans la substance séparée, ces essais supposent naturellement beaucoup d'intelligence et de connaissances. Dans ce cas, le chalumeau, la manière dont se comporte la perle de sel de phosphore à haute température, l'analyse spectrale rendent souvent d'excellents services.

Si le corps examiné n'était pas un mélange, mais une combinaison chimique, le résultat obtenu doit concorder avec la loi des proportions définies ; celle-ci fournit par conséquent un important moyen pour contrôler l'exactitude de l'analyse. Pour cette raison, nous donnerons dans le Chapitre VII des indications détaillées sur la manière de calculer stœchiométriquement le résultat d'une analyse.

Il arrive souvent que, lors de l'analyse d'une substance qui par elle-même fait l'impression d'une combinaison chimique définie, on trouve de petites quantités de quelques corps étrangers, que souvent on considère comme sans importance et que lors de la représentation du résultat on porte comme tels en déduction. Mais il n'est pas toujours convenable de procéder ainsi. Car, fréquemment, les corps ne constituent pas par eux-mêmes des impuretés, mais se trouvent en combinaison chimique avec un ou plusieurs des éléments essentiels. Si, par exemple, lors de l'analyse d'un silicate, on trouve, en outre du calcium, du magnésium et du fer, une petite quantité d'aluminium, il serait très invraisemblable que ce dernier fût mélangé au silicate sous forme d'oxyde d'aluminium ; il est au contraire bien plus probable qu'il se trouve également à l'état de silicate. Mais maintenant se pose la question de savoir combien de silicium est combiné avec l'aluminium et si peut-être aussi une partie des autres métaux n'appartient pas à ce silicate. Il est le plus souvent impossible de résoudre cette question, et ce n'est que dans le cas où une pareille substance trouvée en petite quantité appartient à un corps de composition connue accompagnant la substance analysée, que l'on doit calculer la quantité de ce corps qui se trouve mélangée à la substance et la retrancher des autres éléments.

Supposons qu'on ait à analyser une pyrite de cuivre mélangée de galène, et qu'après une séparation mécanique aussi soignée que possible, on ait cependant trouvé, outre le cuivre, le fer et soufre, un peu de plomb : il est alors impossible de douter que ce plomb ne provienne de fines particules de galène disséminées dans le minerai. Comme

maintenant on connaît la composition de la galène, on peut facilement calculer combien il faut déduire de soufre pour la quantité de plomb trouvée.

Souvent on peut procéder de la même manière, lors de l'analyse de roches, c'est-à-dire de mélanges de plusieurs minéraux, si la composition de l'un d'eux est exactement connue. Si, par exemple, on a à analyser une roche doléritique, qui se compose d'une partie blanche feldspathique et d'une partie noire ressemblant à l'augite ou à la hornblende, la petitesse des différentes particules souvent ne permet pas une séparation mécanique. Cependant, si l'on sait, d'après l'essai minéralogique, les réactions au chalumeau, etc., que la partie feldspathique est du *labrador* ou si on ne peut que le supposer avec une grande probabilité, on analyse tranquillement le mélange à essayer. Avec la teneur en aluminium et en métal alcalin, on peut alors, d'après la formule connue du labrador, calculer la quantité de ce dernier dans la roche essayée, c'est-à-dire retrancher les quantités nécessaires de silicium, de calcium et d'oxygène; si maintenant il y a un reste, dans lequel, après un calcul convenable, l'acide silicique contient deux fois autant d'oxygène qu'en renferment ensemble le reste de l'oxyde de calcium, l'oxyde de magnésium et l'oxyde ferreux trouvé lors de l'analyse, ce reste est en réalité de *l'augite* (voy. Ch. VII).

Nous avons vu précédemment que, quand une substance est, lors de l'analyse, trouvée en petite quantité, on la considère souvent comme sans importance, et pour cette raison on la porte en déduction. Mais cela ne doit pas avoir lieu, lorsque la combinaison dans laquelle elle se trouve est *isomorphe* avec l'un des autres éléments, c'est-à-dire lorsqu'elle remplace une quantité équivalente de celui-ci. Si, par exemple, on trouve dans un carbonate de calcium et de magnésium (dolomie, dolomie ferrifère) quelques unités pour 100 d'oxyde ferreux, ce dernier ne doit pas être porté en déduction, parce qu'il est isomorphe avec les oxydes de ces éléments. Cela résulte déjà de ce que, si seulement on le leur ajoute, la teneur en oxygène des bases devient deux fois aussi grande que celle de l'acide carbonique. Ainsi, les proportions définies offrent donc également ici un moyen pour décider si un élément est ou n'est pas essentiel (voy. Ch. VII).

Il est en général très difficile de juger si des éléments de minéraux, dont la quantité est faible, doivent être considérés comme essentiels ou non. Des analyses comparées d'échantillons de la substance provenant de différents gisements, la prise en considération de la nature des matières accessoires, et surtout des connaissances minéralogiques et

crystallographiques approfondies, peuvent seules permettre de résoudre la question.

B. — Manipulations générales dans les travaux analytiques.

Il est un certain nombre d'opérations qui reviennent dans toutes ou dans presque toutes les analyses et dont l'exécution suppose les connaissances de différents petits artifices, qui ne peuvent s'apprendre que par l'exercice. Nous allons dans les pages suivantes décrire les plus importantes de ces opérations, tandis qu'il sera question dans les différents chapitres de celles qui sont moins fréquemment usitées.

I. — Travaux préparatoires : triage, pulvérisation, lévigation, dessiccation.

Si l'on s'agit d'analyses techniques, la substance est presque toujours analysée telle quelle, après que, suivant les règles qui seront indiquées ultérieurement, on en a prélevé un échantillon moyen.

Mais si, comme dans les travaux scientifiques, il s'agit de déterminer la composition atomique et si la substance à analyser n'est pas en fragments purs, en cristaux, etc., mais ce qui est le cas le plus fréquent, si elle est entourée et mélangée d'autres substances, elle doit être séparée de celles-ci par voie mécanique aussi soigneusement que possible, parce qu'il est évident que l'analyse d'un mélange ne conduit à aucun résultat. Ainsi, la plupart des minéraux se rencontrent en incrustations (dans la roche mère) et en compagnie d'autres minéraux. Dans les scories et les mattes, qui sont obtenues dans des opérations métallurgiques, il y a ordinairement disséminés dans leur masse des métaux à l'état de régule, qui par suite d'un refroidissement rapide ne s'en sont pas séparés. Dans tous ces cas, la séparation mécanique de la substance des corps qui l'accompagnent est extrêmement importante, de son exécution convenable dépend entièrement le résultat de l'analyse.

Mais souvent il est beaucoup plus difficile qu'on ne pourrait le croire de débarrasser une substance, en vue de l'analyse, de tous les corps étrangers adhérents, parce que souvent des substances minérales se trouvent disséminées à l'état de menus fragments dans un milieu formé de corps étrangers et aussi parce que dans les fragments les plus purs en apparence un examen attentif fait reconnaître des inclusions de

matières étrangères. Si seulement on songe à la formation des minéraux par cristallisation, on comprendra facilement que même des cristaux bien formés d'une substance ne constituent pas une garantie complète de sa pureté absolue. Car si un corps cristallise dans un liquide qui contient encore d'autres corps en dissolution, les cristaux en se formant retiennent toujours entre leurs particules un peu d'eau mère, que celle-ci soit une solution aqueuse ou une masse fondue. La quantité des inclusions étrangères croît avec la grosseur des cristaux ; c'est même à cause de cela que souvent lors de la préparation artificielle de sels, on produit avec intention de petits cristaux en troublant la cristallisation, parce que ces derniers sont plus purs (sulfate ferroso-ammonique, alun, etc.).

Si l'eau mère est colorée par une matière étrangère, on reconnaît également dans le cas où la substance pure est blanche, l'impureté des cristaux à leur couleur. Ainsi, nous rencontrons aussi dans la nature des substances dont la couleur propre est modifiée par un mélange : le quartz, qui dans ses variétés les plus pures (cristal de roche) forme des cristaux incolores transparents, se rencontre très ordinairement avec une couleur jaune, rouge ou brune, qu'il doit à certains oxydes métalliques colorants ; il en est de même pour le spath calcaire (calcite), le spath pesant (barytine), le feldspath, etc.

Il est évident qu'avec des substances *transparentes*, on peut mieux apprécier le degré de la pureté qu'avec des substances opaques. Si les cristaux de quartz n'étaient pas transparents, nous ne pourrions que difficilement observer les inclusions étrangères de chlorite, de rutile, de fer oligiste, etc., qu'il présente fréquemment. Pour les substances *opaques*, nous avons rarement un moyen pour nous rendre compte de leur pureté dans leur intérieur, si l'œil nu ou armé de la loupe ne peut y faire découvrir rien d'hétérogène. Cependant, si l'on brise de gros cristaux, d'ailleurs purs, on y trouve quelquefois sous forme de noyau une substance étrangère. Ainsi, l'analcime contient fréquemment un noyau d'apophyllite, la zirconite un noyau de carbonate de calcium, la leucite un cristal d'augite.

De ce qui vient d'être dit, il résulte que les substances transparentes, les petits cristaux, les corps incolores ou faiblement colorés, les cristaux réunis en druses sont les plus convenables pour l'analyse, parce qu'il est plus facile de reconnaître leur pureté que lorsqu'il s'agit de corps volumineux, opaques, colorés et disséminés dans une pâte. Des masses compactes, lamelleuses doivent même quelquefois être préférées pour l'analyse aux cristaux des mêmes substances.

Mais on n'a pas toujours ce choix, parce qu'un grand nombre de minéraux n'ont été rencontrés et ne sont connus que sous *une seule* forme. On ne doit alors négliger aucun moyen pour les débarrasser aussi complètement que possible de tous les corps étrangers. La composition de nombreux minéraux est encore aussi incertaine, leurs formules sont encore aussi compliquées et aussi douteuses, malgré de nombreuses bonnes analyses, parce que nous ne les trouvons à l'état pur que dans la nature et que nous sommes impuissants à isoler complètement par des moyens mécaniques et chimiques les éléments accessoires.

Triage. — Pour effectuer un triage aussi parfait que possible, on casse en petits fragments la substance enveloppée dans du papier *résistant* (il ne faut pas se servir de papier à filtrer), on sépare la poudre fine par tamisage¹ et avec une pince on trie toutes les particules pures. Ce travail, souvent difficile, est absolument indispensable et il doit être effectué avec la plus grande patience et le plus grand soin; le temps qu'il exige n'est jamais perdu, car on peut souvent le *regagner* lors des opérations subséquentes, celles-ci étant alors moins longues.

Si c'est du fer métallique ou du fer magnétique qui accompagne la substance, on peut les attirer avec l'aimant.

On cherche aussi par *lévigation* à séparer un mélange en ses parties constituantes; pour cela on met à profit la propriété que présentent les corps de se déposer au fond d'un liquide d'autant plus rapidement qu'ils sont plus denses. Il est alors nécessaire que les mélanges soient sous forme d'une poudre extrêmement fine, c'est-à-dire qu'ils aient une grosseur de grain uniforme; mais une séparation par ce moyen est d'autant plus difficile que la différence de densité des corps composant le mélange est plus faible.

Un autre procédé se rattachant au précédent consiste à déterminer, avant la séparation, le poids spécifique des différents éléments du mélange et à introduire ensuite la poudre dans un liquide d'une densité telle que l'un des éléments surnage, tandis que l'autre tombe au fond. On se sert dans ce but, pour les corps insolubles dans l'eau, de solutions salines, par exemple de biiodure de mercure et de potassium, de borotungstate de cadmium, etc., qui éventuellement sont mélangées avec de l'eau; pour les corps solubles dans l'eau on emploie de l'iodure de méthylène, que l'on étend avec du xylène. Cependant, c'est tout au plus si les corps dont la densité n'est pas beaucoup au-dessus de 3

¹ On emploie pour cela des tamis de linon fin.

peuvent être séparés les uns des autres avec de pareilles dissolutions.

On peut aussi quelquefois éliminer les impuretés au moyen d'agents chimiques, par exemple, lorsque l'élément étranger est soluble dans les acides, tandis que la substance n'est pas attaquée par ces derniers. Ainsi, on parvient à dépouiller un grand nombre de minéraux du spath calcaire qui y adhère en arrosant leur poudre grossière avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide acétique *dilués*, laissant reposer quelque temps, décantant l'acide et finalement lavant bien la substance avec de l'eau et la desséchant. Mais, en aucun cas, il ne faut employer des acides concentrés, parce que l'on peut toujours craindre que la substance à analyser ne soit également attaquée.

Pulvérisation. — La plupart des substances doivent, en vue de l'analyse, être pulvérisées, afin de pouvoir ultérieurement les dissoudre ou les désagréger. Dans certaines circonstances, la poudre n'a pas besoin d'être très fine, par exemple, pour certains carbonates qui doivent être dissous dans un acide. Le plus souvent cependant, sa finesse doit être très grande, comme, par exemple, avec les silicates, les sulfures et les arséniures métalliques. Dans tous les cas, la substance, enveloppée dans du papier, est d'abord concassée grossièrement avec un marteau, et ensuite elle est finement broyée dans un mortier d'agate, *en ayant soin de ne pas mettre trop de matière à la fois dans le mortier, une trop grande quantité rendant le travail difficile*. On continue le broyage, lorsqu'il est nécessaire d'avoir une poudre très fine, jusqu'à ce qu'un échantillon ne laisse plus rien distinguer entre les doigts.

On pulvérise d'abord dans un *mortier en acier* les substances dures, surtout lorsque, à cause de la rareté de la matière, toute perte doit être évitée, et ensuite on les broie finement au mortier d'agate. Dans cette opération, on ne peut pas cependant éviter que de fines particules d'acier ne se mêlent à la poudre, comme on peut le constater à l'aide d'un aimant. La poudre doit alors être traitée par l'acide chlorhydrique et lavée à l'eau. L'emploi du mortier d'acier ne convient donc pas pour la pulvérisation de tous les corps qui eux-mêmes sont attaqués par l'acide.

Cependant, s'ils sont si durs qu'ils attaquent l'agate, et si de cette façon leur pureté est altérée par de l'acide silicique, on ne peut pas éviter la pulvérisation dans le mortier en acier ; on doit alors traiter la poudre aussi fine que possible avec un fort aimant, afin d'éliminer le fer.

Lévigation. — Afin d'obtenir la poudre dans un état de finesse très

grande, on a quelquefois coutume de la soumettre à la lévigation. A cet effet, on la broie d'abord — éventuellement en ajoutant de l'eau — aussi finement que possible dans le mortier, on verse ensuite le tout dans un gobelet de verre avec de l'eau, on brasse bien et dès que les particules grossières plus lourdes se sont déposées au fond du vase, on décante le liquide trouble dans un autre gobelet ou dans une capsule avec les particules qu'il tient en suspension. Le dépôt est broyé de nouveau et encore traité par l'eau, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que tout ou presque tout soit finement broyé. On laisse le liquide tenant en suspension les fines particules se clarifier par un long repos, puis on décante l'eau aussi complètement que possible et on dessèche la poudre à une douce chaleur (au bain d'air ou au bain-marie, etc. voy. p. 18). Quelquefois on ne décante pas le liquide surnageant le dépôt, mais on le fait évaporer au-dessus de la poudre, afin de ne pas perdre ce que l'eau a pu dissoudre de la substance.

Il est presque toujours convenable, quelle que soit la méthode de pulvérisation que l'on ait employée, de passer sur un tamis de linon fin toute la poudre obtenue, de broyer de nouveau la portion qui a pu ne pas traverser le tamis, de la tamiser et de continuer ainsi jusqu'à ce que la masse tout entière de la substance à analyser ait passé à travers le tamis. Avec la poudre ainsi obtenue on prépare, en mélangeant de nouveau le tout intimement, un échantillon homogène dans toutes ses parties, un échantillon moyen, et on soumet celui-ci à l'analyse¹.

Conversion en limaille et en lamelles. — Afin de pouvoir les dissoudre facilement, on *lime* les alliages métalliques à l'aide d'une lime anglaise dure, bien propre ; des substances malléables de cette sorte sont *aplaties* par battage avec un marteau et ensuite coupées à l'aide de cisailles propres. Il est nécessaire de débarrasser les alliages métalliques de la poussière et des matières grasses dont ils sont fréquemment souillés ; dans ce but, on les nettoie avec de l'émeri fin ou du sable de mer, et pour éliminer les matières grasses, on les traite successivement par une lessive de potasse, de l'eau, de l'alcool et de l'éther.

Recristallisation. — Les corps (sels, etc.), solubles dans l'eau, préparés synthétiquement, peuvent, dans certaines circonstances, s'ils ne

¹ Comme souvent on doit peser plusieurs échantillons pour l'analyse d'une seule et même substance et que souvent aussi on doit répéter l'analyse, il est absolument nécessaire de procéder de cette manière pour arriver à des résultats concordants. Comme un gros échantillon moyen peut perdre son homogénéité, il est convenable de peser pour l'analyse immédiatement l'un après l'autre plusieurs échantillons.

sont pas suffisamment purs pour l'analyse, être purifiés par recristallisation, ce dont il doit être question ultérieurement (voy. l'exemple *Phosphate de sodium*).

Dessiccation. — De nombreux corps, surtout les corps pulvérulents, attirent l'humidité de l'air, qui doit être éliminée avant que l'on effectue la pesée pour l'analyse. C'est ce que l'on fait par *dessiccation*. Mais lorsque le corps à analyser contient de l'eau de cristallisation, la dessiccation doit être effectuée de façon qu'il ne se perde rien de cette eau.

De nombreux sels *contenant de l'eau de cristallisation* en perdent une partie à la température ordinaire de l'air : ils *s'effleurissent*. Tels sont, par exemple, le carbonate, le sulfate et le phosphate de sodium, beaucoup de sels métalliques, etc. De pareils sels, desquels on veut éliminer l'eau adhérente et enfermée mécaniquement entre les lamelles cristallines, ne doivent pas être chauffés à une haute température. Ils sont transformés en une poudre qui, placée entre plusieurs couches de papier à filtrer, est soumise à une pression modérée au moyen d'une planche chargée de poids lourds ou à l'aide d'une petite presse à main.

Au bout de quelque temps, on renouvelle tout le papier et on recommence ainsi tant que ce dernier est encore humide. La poudre ainsi desséchée, placée dans un vase fermé, est portée immédiatement sur la balance, ou conservée dans un pareil vase.

Si la substance contenant de l'eau ne s'effleurit pas à l'air, on met la poudre sur un verre de montre ou dans un petit flacon à large col, pouvant être bouché et d'une capacité de 40 centimètres cubes environ, puis on place le verre de montre ou le flacon dans l'*exsiccateur*, c'est-à-dire dans un vase en verre de forme convenable, qui peut être fermé hermétiquement, au moyen d'un couvercle de verre rodé, avec interposition d'une matière convenable¹. Dans ce vase, se trouve une substance avide d'eau (acide sulfurique ou acide phosphorique concentrés, chlorure de calcium fondu, pentoxyde de phosphore) et un support pour placer le vase contenant la substance. Mais il ne faut pas oublier que beaucoup de sels ne s'effleurissant pas à l'air libre s'effleurissent au bout d'un long séjour dans l'air sec de l'exsiccateur. On doit donc, avant que cela n'arrive, retirer ces sels de l'appareil ou les dessécher

¹ Comme matière tout à fait convenable pour cet usage, on peut recommander un mélange bien trituré de vaseline avec une quantité de paraffine telle que la masse ait à la température ordinaire la consistance du beurre. Pour obtenir la fermeture hermétique, on ne doit jamais employer qu'une très petite quantité de la matière grasse, de façon que les surfaces rodées appliquées l'une sur l'autre paraissent propres et restent transparentes, et en dehors du bord du vase, il ne doit y avoir de matière grasse ni sur sa paroi interne, ni sur sa paroi externe.

de la façon indiquée précédemment. Il est convenable de déterminer le poids de la substance à dessécher avant de la placer dans l'exsiccateur, et par des pesées répétées on contrôle celui de la substance desséchée, en ayant soin à chaque fois, aussitôt qu'on a retiré de l'exsiccateur le vase contenant la substance à peser, de fermer ce dernier au moyen d'un couvercle de verre rodé, ou s'il s'agit d'un verre de montre, à l'aide d'un verre semblable, que l'on fixe avec une pince.

La dessiccation et la pesée doivent être répétées jusqu'à ce que le poids de la poudre ne varie plus, ce qui indique la fin de l'opération.

Les substances qui contiennent de l'eau *combinée chimiquement* ne l'abandonnent souvent qu'à des températures supérieures à 100°. Elles sont traitées dans des *étuves*. On emploie comme *étuves* des *bains d'air* construits de différentes façons. Un des plus simples, mais tout à fait convenable pour l'objet qui nous occupe, se compose d'un cylindre en cuivre de 12 centimètres environ de diamètre ; ce cylindre est fermé inférieurement et muni d'un couvercle à rebord étroit ne fermant qu'imparfaitement. Une ouverture ménagée dans le couvercle, près de son bord, reçoit un thermomètre fixé à l'aide d'un bouchon, tandis que dans l'intérieur du cylindre, à la moitié de sa hauteur, sont fixées trois chevilles supportant une plaque de verre ou de porcelaine, sur laquelle les vases sont placés, de façon que le réservoir cylindrique du thermomètre à mercure se trouve aussi près que possible de leur paroi latérale. Le vase avec la substance étant placés dans l'appareil, on chauffe celui-ci au moyen d'une flamme, dont on règle le volume suivant la température exigée et qui reste ensuite invariable. Lorsque cette température a été entretenue pendant un certain temps, on ouvre le bain d'air, on en retire le vase contenant la substance, on ferme immédiatement ce dernier, on le porte dans l'exsiccateur et au bout d'une demi-heure on le pèse, en ayant soin immédiatement avant la pesée de soulever le couvercle du vase pendant un court moment. L'opération est renouvelée (à la même température ou à une température un peu plus haute), jusqu'à ce que les deux dernières pesées soient concordantes.

Il est évident que l'on peut aussi traiter dans l'étuve des substances qui supportent une haute température. Un grand nombre de substances qui, il est vrai, ne contiennent pas d'eau, mais qui cependant, à cause des corps volatils ou altérables par la chaleur qu'elles renferment, ne doivent pas être chauffées au rouge, comme, par exemple, des oxydes métalliques, des carbonates, des combinaisons de l'oxyde ferreux, des peroxydes, etc., peuvent, sans éprouver de modifications fâcheuses, être desséchées dans l'étuve à 120-130°.

Souvent, un corps, qui ne contient pas d'eau combinée chimiquement et qui n'éprouve pas d'altération chimique lorsqu'on le chauffe, est desséché au-dessus d'un brûleur, et même par un court chauffage au rouge.

II. — Opérations analytiques : Dissolution. Désagrégation. Digestion. Évaporation. Ébullition. Précipitation. Neutralisation. Filtration. Lavage.

Dissolution. — La substance à analyser est dissoute soit dans l'eau, soit dans un *acide*. Le dissolvant à employer dépend de la nature de la substance, et il doit être déterminé d'avance par l'analyse qualitative.

Parmi les acides, l'*acide chlorhydrique* est le plus employé et on s'en sert à différents degrés de concentration.

Les alliages métalliques sont le plus souvent dissous au moyen d'*acide azotique*. Mais il ne faut pas employer pour cela un acide trop concentré, parce que, avec un pareil acide les azotates n'entrent pas en dissolution, mais couvrent la surface du métal et empêchent ainsi toute attaque ultérieure par l'acide. Dans le cas de la présence d'argent, de plomb ou de bismuth, l'acide azotique doit être complètement exempt de chlore.

Lors de l'analyse de sulfures qui ne sont pas dissous par l'acide chlorhydrique ou seulement avec dégagement d'hydrogène sulfuré, on emploie généralement soit de l'*acide azotique*, soit de l'*eau régale*. Mais si l'hydrogène sulfuré se dégageant doit servir pour le dosage du soufre, on a recours à l'acide chlorhydrique. L'eau régale n'est préparée, et c'est ce qu'il y a de plus convenable, que lors de l'analyse elle-même, la substance étant d'abord traitée par l'acide azotique et l'acide chlorhydrique ajouté seulement lorsque l'action du premier acide s'est fait sentir pendant quelque temps ; le traitement est ensuite continué comme à l'ordinaire. A propos des exemples que nous donnerons ultérieurement, il sera fourni à ce sujet des indications plus précises. On n'emploie directement un mélange de 1 partie d'acide azotique et de 3 parties d'acide chlorhydrique que lors de l'analyse des sulfures qui pourraient dégager facilement avec l'acide azotique un peu d'hydrogène sulfuré, comme, par exemple, l'outremer ou la blende. On chauffe d'abord l'eau régale jusqu'à ce que du chlore commence à se dégager et ensuite on y laisse glisser un petit tube contenant la substance pesée.

L'acide azotique fumant est employé plus rarement dans le dernier cas.

Ne pas prendre du dissolvant plus qu'il n'est nécessaire lors de la dissolution d'une substance dans les acides est une règle générale, dont les commençants ne sauraient trop se pénétrer. Un excès d'acide inutile nuit à l'exactitude, parce que pour sa neutralisation ultérieure il faut une grande quantité d'alcali, qu'on a aussi par suite à éliminer par lavage et éventuellement par volatilisation, et en outre, notamment en présence d'ammoniaque, on éprouve de petites pertes par suite de la solubilité de maints précipités dans les solutions de sels ammoniques produites. C'est pour cela qu'il faut le plus souvent l'éliminer par évaporation (voy. p. 21).

La dissolution des substances a lieu dans des capsules, des gobelets de verre et des ballons, dont le choix dépend de la nature de la substance elle-même et du dissolvant. Sans vouloir exposer ici les règles à suivre pour les différents cas qui se présenteront lors de la description de la marche de l'analyse des différentes combinaisons, nous donnerons à ce sujet quelques indications générales.

Toutes les dissolutions dans les acides, qui sont accompagnées d'un dégagement de gaz doivent être effectuées dans des ballons coniques fermés avec un petit entonnoir (fioles coniques d'ERLENMEYER) ou dans des gobelets de verre couverts avec des verres de montre. Le dégagement gazeux qui doit se produire est très vif; on ne verse pas d'abord l'acide sur la substance introduite dans le vase, en couvrant ensuite ce dernier, mais on place d'abord le verre de montre ou l'entonnoir sur le vase et, par le bec du gobelet de verre ou par le col de l'entonnoir, à l'aide d'un tube de verre étiré (d'une pipette non graduée), on introduit l'acide, en le faisant couler sur la substance le long des parois du vase. Souvent, on doit (par exemple, avec certains sulfures métalliques), pour éviter une réaction trop vive, refroidir le vase où a lieu la décomposition, en le plaçant dans de l'eau froide; on humectera préalablement la substance avec de l'eau. Cependant, dans la plupart des cas, la dissolution est accélérée par chauffage, soit sur la toile métallique, soit au bain-marie ou au bain de sable (dans ce cas, il est convenable de placer les ballons ronds dans une position inclinée). Il est alors rarement nécessaire de chauffer jusqu'à l'ébullition de la solution, parce que des pertes peuvent alors facilement se produire.

Si l'on a à analyser des silicates ou d'autres corps donnant lieu, lors de la décomposition, à la séparation de combinaisons solides, on ne se sert pas de ballons, parce que celles-ci sont difficiles à retirer de ces

derniers ; on emploie alors des capsules, que l'on recouvre d'un verre de montre, lorsqu'il doit se produire un dégagement de gaz.

Désagrégation. — On désigne sous ce nom dans la chimie analytique une opération au moyen de laquelle les silicates, les aluminates et autres combinaisons inattaquables par les acides sont amenées à un état dans lequel ils peuvent être décomposés par ces derniers : elle consiste à fondre ces corps avec des alcalis caustiques, des carbonates alcalins, du carbonate de baryum, de la chaux caustique ou de l'hydro-sulfate de potassium.

Il sera question ultérieurement, et à propos des différents exemples, de l'action de ces agents de désagrégation.

L'opération de la désagrégation est pratiquée dans des creusets en platine, ou bien dans des creusets en argent. Comme dans cette opération il se dégage des gaz, on ne doit élever que très lentement la température et tenir le creuset soigneusement couvert ; sur ce point, il sera également donné ultérieurement des indications plus précises, à propos de l'analyse des différentes combinaisons.

L'*acide sulfurique* modérément concentré sert aussi pour la désagrégation de pareils corps : des tubes de verre fermés à la lampe et des appareils spéciaux sont nécessaires pour ce cas, dont il sera également question ultérieurement.

Digestion. — Il est souvent nécessaire d'exposer un liquide pendant longtemps à une douce chaleur, à une température inférieure à son point d'ébullition. Cette opération, très fréquente dans les travaux analytiques, est désignée sous le nom de *digestion* et elle est effectuée non seulement lors de la dissolution et de la décomposition des corps dans les vases employés pour la dissolution, mais fréquemment aussi lorsque des précipités doivent se déposer complètement ou lorsqu'ils doivent être transformés à l'état cristallin et ainsi rendus plus faciles à filtrer. On emploie le plus souvent pour le chauffage le bain-marie ou le bain de sable.

Évaporation. — On évapore un liquide soit seulement *partiellement*, soit *complètement* (évaporation à siccité). Un liquide est évaporé partiellement soit pour en éliminer des substances volatiles (par exemple, l'hydrogène sulfuré de liquides, desquels des métaux ont été préalablement précipités par ce gaz), soit pour concentrer les liquides, lorsque par suite du lavage d'un précipité, leur volume s'est accru au

point que pour les opérations subséquentes il convient de le réduire. *Dans ce cas, il est convenable d'évaporer l'eau de lavage seule et de réunir le résidu de l'évaporation à l'autre liquide.* Fréquemment, l'évaporation est effectuée dans le but d'éliminer en majeure partie ou complètement un excès d'acide libre (acide chlorhydrique; acide azotique). Mais alors l'opération doit être poussée assez loin, souvent jusqu'à disparition complète du liquide, parce que les acides ne se volatilisent qu'après que la majeure partie de l'eau est évaporée.

L'évaporation à *siccité* a lieu non seulement dans le but dont il vient d'être question, mais aussi lorsqu'une substance solide non volatile, comme, par exemple, le chlorure ou le sulfate de potassium, qui était auparavant dissoute dans un liquide, doit être dosée, ou lorsque certaines substances (comme, par exemple, l'hydroxyde de silicium séparé de silicates décomposables par les acides) doivent être transformées à l'état insoluble. Elle est presque toujours effectuée dans des capsules évaporatoires, plus rarement dans des creusets, et elle demande une grande attention. Le liquide ne doit jamais entrer en ébullition pendant tout le cours de l'opération, parce qu'il pourrait se produire des pertes par projection. C'est pour cela qu'il est convenable d'employer pour cette opération un bain-marie dès le début, ou en tout cas, lors de l'évaporation sur une flamme nue et sur la toile métallique, lorsque le travail approche de sa fin ou que le liquide contient des corps très gélatineux. En présence de grandes quantités de sels dans un liquide (et aussi dans d'autres cas, lorsque, par exemple, on évapore la solution d'un sulfoarséniate), il se forme sur les solutions à évaporer une pellicule, qui empêche l'évaporation de se continuer. On doit alors, par une agitation constante avec une baguette de verre, faire tomber au fond du liquide les combinaisons qui se séparent. Le plus difficile est d'évaporer des liquides à *siccité* dans de petits creusets en platine ou en porcelaine. C'est pour cela que l'on opère toujours au bain-marie; seulement, il arrive alors fréquemment que le sel s'effleurit, c'est-à-dire qu'il monte jusque sur le bord du creuset et descend même jusque sur le côté extérieur de la paroi, ce que l'on doit absolument éviter en agitant le liquide.

En outre, il faut toujours compter que le résidu obtenu lors de l'évaporation d'une solution au bain-marie, surtout s'il se compose d'une masse saline cristallisée, n'est pas absolument exempt d'eau. Cela, lors du chauffage subséquent souvent nécessaire du résidu à une plus haute température, entraîne facilement des pertes, par suite de la projection d'une partie de la masse. Pour cette raison, la température à laquelle

on expose le vase où a lieu l'évaporation doit être élevée aussi doucement que possible ; dans ce but, on se sert avec avantage de la *tour dite de FINKNER*. Celle-ci se compose d'une cheminée en fer, fixée sur quatre pieds en fer méplat de 20 centimètres environ de hauteur ; cette cheminée, qui est ouverte supérieurement et inférieurement, a 18 centimètres de hauteur et une section carrée de 11 centimètres de côté environ. Sur l'une des parois latérales se trouvent, à des distances d'environ 4 centimètres, trois fentes par lesquelles on peut introduire à l'intérieur de l'appareil des toiles métalliques, qui viennent reposer sur des saillies correspondantes, dont sont munies les parois de la cheminée sur leur face interne. Sur la partie supérieure de la cheminée on pose la capsule ou le creuset directement ou sur un triangle à creusets. Grâce à ces trois toiles métalliques superposées et aux parois massives de la tour, on peut, au moyen d'un brûleur placé en dessous, répartir ou augmenter très uniformément la chaleur dans l'appareil et évaporer jusqu'à siccité, sans aucune perte, le contenu du vase. Si on retire successivement de bas en haut les toiles métalliques, la température monte de plus en plus et proportionnellement au nombre de toiles retirées, et l'on arrive avec la plus grande facilité et la plus grande sécurité à volatiliser de l'acide sulfurique ou des sels ammoniacaux, impossibles à expulser au bain-marie, ou en général à porter le contenu d'une capsule à une température supérieure à 100°.

Ébullition. — On évite autant que possible dans les travaux d'analyse quantitative l'opération de l'ébullition, parce qu'elle occasionne facilement des pertes. Si on ne peut pas l'éviter (par exemple, lors de la précipitation du fer par l'acétate de sodium, de l'aluminium par l'ammoniaque ou lors de l'oxydation de sels ferreux par l'acide azotique), on emploie suivant les circonstances des ballons, des gobelets de verre ou des capsules, que l'on maintient soigneusement couverts.

Précipitation. — Pour la détermination quantitative d'un corps, il est en général nécessaire de le séparer de sa dissolution en le transformant en une combinaison insoluble par addition d'un autre corps. Ainsi, on précipite à l'état insoluble, sous forme d'hydroxyde ferrique, le fer dissous à l'état sel ferrique en traitant la solution par l'ammoniaque, qui donne en même temps naissance au sel ammoniac soluble correspondant ; de même, on précipite le cuivre au moyen de l'hydroxyde de potassium. Dans d'autres cas, ce ne sont pas des *bases* dissoutes, mais des *acides* qui servent pour produire la séparation d'un corps à l'état

insoluble: on peut séparer l'étain dissous par l'acide azotique, sous forme d'hydroxyde stannique, le silicium par l'acide chlorhydrique sous forme d'hydroxyde de silicium, l'argent par le même acide sous forme de chlorure d'argent, le baryum par l'acide sulfurique sous forme de sulfate de baryum. Enfin, on emploie aussi des dissolutions de sels comme agents de précipitation, ainsi, par exemple, l'oxalate d'ammonium pour transformer le calcium en oxalate de calcium, l'azotite de potassium pour précipiter le cobalt sous forme d'azotite de cobalt et de potassium, etc.

Le corps à séparer doit toujours être amené à une forme de combinaison qui soit aussi insoluble que possible dans le liquide surnageant le précipité. Il est donc indispensable, pour effectuer convenablement une précipitation, de connaître en première ligne toutes les circonstances dans lesquelles elle s'accomplit aussi complètement que possible. Si, par exemple, on veut précipiter l'arsenic par l'hydrogène sulfuré, la dissolution *doit être acide*; si l'on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique, elle *doit être acide*; mais si on précipite le calcium par l'acide oxalique, la solution *doit être ammoniacale*.

Mais, comme il n'existe pas de corps absolument insolubles, il est également impossible de séparer *complètement* un corps par le moyen qui vient d'être indiqué. Pour cette raison, on doit chercher à découvrir des expédients pour arriver à produire cette séparation aussi complète que possible. Sous ce rapport, la quantité de l'agent de précipitation offre tout d'abord une certaine importance. Pour diminuer la solubilité d'un précipité dans le liquide le surnageant, on peut toujours ajouter un excès du précipitant et d'autant plus que le corps en question est plus soluble. En général, un léger excès est déjà suffisant, parce que le corps qui prend naissance doit déjà être lui-même aussi insoluble que possible et cela, comme on l'a déjà fait remarquer précédemment (p. 20), est aussi important pour que l'exécution de l'analyse tout entière puisse être effectuée sans difficultés.

Il est de nombreux cas dans lesquels la quantité convenable du précipitant ne peut être trouvée que par l'expérience. Ainsi, lors de la séparation du fer et de l'aluminium, il ne suffit pas de n'ajouter que la quantité d'hydroxyde de potassium nécessaire pour que la solution ait une réaction alcaline mais il est indispensable, pour produire une séparation complète des deux corps, d'employer un assez grand excès du précipitant.

Les signes auxquels on reconnaît la prédominance d'un précipitant sont différents : Si un liquide acide est précipité par un hydroxyde

alcalin ou une solution alcaline par un acide, la réaction avec le tournesol ou un autre indicateur convenable est le moyen le plus sûr pour reconnaître si cet essai est atteint. Si le précipitant a une odeur particulière, celle-ci indique qu'il en a été ajouté une quantité suffisante, comme, par exemple, lors de l'emploi de l'ammoniaque ou de l'hydrogène sulfuré. Mais, dans ce cas, il faut bien se mettre en garde contre la possibilité d'une erreur provenant de ce que l'espace au-dessus du liquide lui-même, peut offrir l'odeur que l'on perçoit. *C'est pour cela qu'ici, comme en général dans presque toutes les précipitations, il est indispensable, après la précipitation, d'agiter avec soin et sans interruption avec une baguette de verre, de chasser du vase en soufflant le gaz qui se trouve au-dessus du liquide et, avant tout, lorsque le précipité s'est suffisamment déposé, d'ajouter encore un peu du précipitant au liquide clair surnageant le précipité.*

En outre, il n'est pas du tout indifférent que la solution à précipiter soit *concentrée* ou *étendue*. Si l'on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum en présence d'autres sels, les dissolutions doivent être très étendues, parce que, autrement, il se mélange des sels avec le sulfate de baryum. Si au contraire on a à séparer le fer et l'aluminium par l'hydroxyde de potassium, le tout doit être concentré, parce que sans cela tout l'hydroxyde d'aluminium n'est pas dissous par l'hydroxyde de potassium.

La *température* du liquide à précipiter est un point qui mérite aussi d'attirer fortement l'attention : de nombreuses précipitations doivent être effectuées à froid, c'est-à-dire à la température ordinaire ; d'autres doivent être faites à chaud ou à la température d'ébullition. Ainsi, la précipitation du magnésium par le phosphate de sodium et l'ammoniaque doit avoir lieu à froid, tandis que celle du zinc par le carbonate de sodium doit être effectuée à l'ébullition.

Le *temps* durant lequel le corps à séparer demeure en contact avec tout le liquide n'offre pas moins d'importance pour que sa séparation soit complète. Des solutions de sels de calcium mélangées avec de l'acide oxalique, des solutions de sels de magnésium précipitées par le phosphate de sodium et l'ammoniaque sont abandonnées à elles-mêmes pendant au moins vingt-quatre heures, avant qu'il soit procédé à la filtration, parce que la séparation de l'oxalate de calcium et du phosphate d'ammonium et de magnésium a lieu lentement et incomplètement, si l'on filtre le tout très promptement après l'addition du précipitant.

Souvent aussi, afin d'obtenir le dépôt complet d'un corps, on laisse ce

dernier digérer pendant longtemps avec le liquide à une douce chaleur, parce qu'il est de règle générale qu'on ne doit jamais filtrer *avant que le précipité se soit déposé et que le liquide surnageant soit devenu clair*. Cela est indispensable, parce qu'en ajoutant une nouvelle quantité du précipitant à la solution claire, on peut savoir si la précipitation était complète. Mais cela a encore un autre but très important : on observe fréquemment que maints précipités, comme, par exemple, le sulfate de baryum, passent facilement à travers le filtre, lorsqu'ils sont filtrés immédiatement après la précipitation, tandis que lorsqu'ils restent longtemps dans la solution ils ne présentent plus cette propriété. Ce phénomène est dû à ce que des précipités finement cristallins peuvent, par un séjour prolongé dans le liquide où ils se sont formés, acquérir une plus grande grosseur de grain, et par suite passer plus difficilement à travers les pores du papier à filtrer.

Des précipités amorphes, très divisés, surtout les sulfures, doivent souvent être laissés en digestion pendant longtemps avec la solution avant la filtration : pendant ce temps, ils s'agglomèrent et deviennent alors plus faciles à filtrer.

Le choix des vases à employer pour les précipitations dépend de la nature des liquides qu'ils doivent recevoir.

On traite toujours des liquides fortement alcalins dans des vases en porcelaine ou en platine ; pour les solutions acides on a généralement recours à des gobelets de verre (vases à précipités) ; cependant, le choix dépend aussi du traitement ultérieur des liquides.

Neutralisation. — La neutralisation exacte d'un liquide acide au moyen d'hydroxyde ou de carbonate de sodium, ou de potassium, ou d'ammoniaque, ou l'opération inverse, sont quelquefois nécessaires. Dans ce but, on ajoute à la solution peu à peu et par petites quantités l'agent neutralisant, jusqu'à ce que, suivant la nature de la combinaison à laquelle on a affaire, le tournesol ou un autre indicateur indique le point neutre. Ainsi, on neutralise avec de l'ammoniaque une solution de zinc contenant de l'acide sulfurique libre, afin de pouvoir précipiter ensuite le métal en solution acétique par l'hydrogène sulfuré. Si lors de la neutralisation il se dégage de l'acide carbonique, comme par exemple, lorsqu'on neutralise une solution acide de zinc par le carbonate de sodium, on doit chauffer avec précaution ou agiter fortement, parce que l'acide carbonique restant, sans cela, en dissolution produit lui-même une réaction acide. (Dans ce cas, on peut aussi employer un indicateur insensible à l'acide carbonique, comme l'orange de méthyle.)

Plus est petite la quantité du liquide, plus est difficile la neutralisation, plus elle exige d'attention. On ne peut pas toujours reconnaître, en se servant d'un indicateur, le moment où l'acide libre est éliminé d'une solution par traitement de celle-ci au moyen d'un hydroxyde alcalin ; c'est ce qui a lieu, par exemple lorsque la solution contient des sels métalliques, qui à l'état normal ont une réaction acide. En pareil cas, on ajoute à la solution, à froid et en agitant fortement, l'hydroxyde ou le carbonate alcalin, tant que le précipité, auquel donne naissance chaque goutte du réactif en tombant dans la solution, se redissout, et on élimine le précipité, qui finalement persiste, en ajoutant goutte à goutte avec précaution de l'acide très étendu. C'est ainsi que l'on procède, par exemple, lors de la neutralisation de solutions acides de sels ferriques par le carbonate de sodium, en vue de la séparation ultérieure du fer à l'état d'acétate ferrique basique, au moyen de l'acétate de sodium.

Filtration. — Il n'est dans les travaux analytiques aucune opération qui soit aussi souvent répétée que celle de la filtration, par laquelle on cherche à séparer des corps solides d'avec des liquides, en laissant le mélange exercer une pression sur une paroi poreuse généralement en papier (et qui constitue le filtre) ; le corps solide est alors retenu par la paroi, tandis que le liquide la traverse.

La pression nécessaire pour la filtration est ordinairement produite par le propre poids du liquide à filtrer, et renforcée, mais seulement dans certaines circonstances, par une diminution de pression au-dessous du filtre, au moyen d'une succion produite à l'aide d'un aspirateur ou d'une pompe à air, ce dont il sera question plus loin.

Les objets nécessaires pour les filtrations sont des supports à entonnoirs, des entonnoirs et du papier à filtrer.

Les *supports à entonnoirs* doivent être disposés de façon que ces derniers puissent être suspendus à une distance suffisante de la tige sur laquelle se fixe le bras qui porte les entonnoirs et à la hauteur que l'on désire, le bras recevant les entonnoirs pouvant se fixer solidement à cette hauteur et ceux-ci restant mobiles autour de leur axe vertical.

Les *entonnoirs* doivent être en verre lisse, pas trop épais ; l'angle d'inclinaison de leur paroi doit être de 60° ; le tube de l'entonnoir donnant issue au liquide doit être assez étroit, sans que cependant son diamètre soit inférieur à 5-6 millimètres (en outre, il est convenable qu'un peu au-dessous de l'angle de l'entonnoir le tube soit légèrement élargé). De larges tubes sont tout à fait inutiles, parce que la pres-

sion de la colonne liquide ne dépend pas de la section, mais de la hauteur, et c'est pour cette raison qu'il est convenable de donner au tube une longueur de 8 à 10 centimètres. Ce dernier doit, afin de favoriser l'écoulement du liquide dans le vase collecteur, être coupé obliquement à son extrémité.

Le *papier à filtrer* doit en première ligne avoir des pores de grandeur convenable, grandeur qui naturellement dépend de la grosseur de grain du précipité à filtrer. Plus les pores sont grands, plus aussi est grande la vitesse de la filtration et plus ils sont petits, plus la filtration est lente. Suivant la nature du précipité, on a donc à choisir des filtres denses ou des filtres à larges pores, les premiers, par exemple, pour la filtration du sulfate de baryum, les derniers, par exemple, pour celle de l'hydroxyde ferrique ou du phosphate de magnésium et d'ammonium. Le papier doit en outre avoir une *teneur en cendre* aussi faible que possible, c'est-à-dire que la masse du papier doit contenir une quantité aussi petite que possible de corps inorganiques, qui, restant après la combustion du papier (cendre du filtre), augmenteraient le *poids* du précipité. Ces corps se composent généralement de sable, de sulfate de calcium, d'argile. Pour les grandeurs de filtres usuelles, on détermine leur quantité en incinérant un grand nombre de filtres (douze) l'un après l'autre. Si cette quantité est faible, on peut la déduire du poids du précipité. Cependant, lorsque le papier employé pour les filtres ordinaires a une teneur en cendre telle que celle d'un filtre soit inférieure à quelques milligrammes, il faut le laver avec des acides et ensuite complètement avec de l'eau, afin d'éliminer les substances minérales solubles. Mais, par suite des progrès de l'industrie, on trouve maintenant dans le commerce du papier à filtrer qui est presque entièrement formé de cellulose pure. On le traite par l'acide chlorhydrique ou sulfurique, mélangé avec de l'acide fluorhydrique et ensuite on le lave avec de l'eau, et il offre alors une teneur en cendre qui peut presque toujours être négligée pour les travaux analytiques ordinaires.

La confection du filtre, dont la grandeur dépend uniquement de la quantité du précipité et non de celle du liquide, est, d'après les dimensions de l'entonnoir convenable pour la filtration que l'on a à faire, effectuée de la manière suivante : On coupe dans une feuille de papier à filtrer un morceau carré ; on plie ce dernier en deux et on en fait autant avec le rectangle ainsi produit, de façon que les plis du papier partant du centre du carré aboutissent au milieu des quatre côtés. Maintenant on ploie encore une fois les quadrants ainsi obtenus, en partant de ce centre, de façon à produire un triangle rectangle, que

L'on introduit dans l'entonnoir le point central du carré tourné par en bas, en faisant en sorte que ce point arrive presque dans la pointe de l'entonnoir. Cela fait, on rabat le papier extérieurement sur le bord de l'entonnoir et l'on obtient ainsi une marque, à partir de laquelle on coupe le papier avec des ciseaux bien affilés, de façon à obtenir un segment de cercle, dont les deux côtés, qui représentent des rayons, ont par suite des longueurs égales. Plié en quart de cercle, on place maintenant le filtre dans l'entonnoir et on l'applique sur ses parois de façon qu'il ne forme pas de plis. Si les parois de l'entonnoir ne sont pas exactement sous un angle de 60° , le filtre ne s'y applique pas convenablement ; alors, on l'élargit ou on le rétrécit un peu en apportant quelques changements à la plissure intérieure. En tout cas, le filtre doit s'appliquer partout sur les parois de l'entonnoir, il ne doit pas former d'autres plis, il ne doit pas atteindre le bord de l'entonnoir, mais en être éloigné partout de la même distance (ce qui n'a lieu que lorsque le filtre déplié forme un cercle parfait) et sa pointe doit occuper le milieu du tube de l'entonnoir. Le filtre est prêt à servir lorsqu'après avoir été humecté uniformément avec de l'eau, on l'a de nouveau bien appliqué partout sur les parois de l'entonnoir et qu'on s'est assuré que par le tube de ce dernier il coule un filet liquide bien cohérent.

Cette manière de placer le filtre coupé dans l'entonnoir a un inconvénient : par suite de l'application immédiate du filtre contre la paroi de l'entonnoir, le liquide ne passe pour ainsi dire que par la pointe libre du filtre et la filtration n'a lieu que lentement. En tout cas, ce mode de travail convient pour les précipités à grains très fins, mais pour les corps à gros grains, surtout pour les corps amorphes, on peut, sans crainte de les voir traverser le filtre, agrandir beaucoup la surface filtrante ; il suffit pour cela d'augmenter un peu l'angle d'inclinaison du cône filtrant en ne plaçant pas les rayons exactement l'un sur l'autre et ensuite de poser le filtre ouvert dans l'entonnoir avec la pointe dirigée exactement vers le milieu du tube de ce dernier ; le filtre ne touche alors l'entonnoir que dans le tiers environ de sa surface ; son bord doit également être appliqué exactement sur la paroi de l'entonnoir, et, notamment la première fois que l'on verse de la solution à filtrer, il doit être rempli lentement avec ce liquide, afin de ne pas le déranger de sa position.

On coupe aussi les filtres sur des disques circulaires en fer-blanc que l'on doit avoir en grandeurs différentes, correspondant aux entonnoirs ; ou bien on a pour chaque grandeur un quadrant en tôle étamée, dont les bords convergents sont relevés et entre lesquels on place le

papier plié deux fois, après quoi on met par-dessus un quadrant analogue, et maintenant on coupe le papier qui déborde.

On trouve aussi communément dans le commerce des filtres tout découpés, dont l'emploi est très commode. Cependant, on peut, le cas échéant, être obligé d'avoir recours aux indications qui viennent d'être données relativement à la confection des filtres.

Nous avons déjà fait remarquer que tout filtre, avant son emploi, doit être humecté avec de l'eau (ou de l'alcool).

Autrefois, quelquefois encore maintenant, les précipités qui ne doivent pas être *calcinés*, mais seulement *desséchés* et doivent être pesés dans cet état, étaient rassemblés sur des *filtres desséchés* et *pesés*. A ces corps appartiennent, par exemple, le soufre, le silicofluorure de baryum, le chlorure de platine et de potassium, le chlorure de plomb, etc. Maintenant, un filtre ne peut jamais être pesé tel quel parce qu'il contient toujours de l'humidité en quantité variable. Il doit, par suite, être tout d'abord *desséché*; dans ce cas, il est introduit plié dans un vase en verre que l'on peut fermer et exposé avec ce dernier dans l'appareil à dessiccation décrit à la page 18. On le chauffe alors doucement à 120°, on maintient l'appareil à cette température pendant vingt-cinq à trente minutes, on laisse refroidir, on porte le vase sur la balance comme il a été dit à la page 18 et, en répétant l'opération, on s'assure de la constance du poids. On n'observe encore une diminution de poids que si la première dessiccation a été faite trop rapidement. Comme, en général, le précipité est ultérieurement desséché à la température à laquelle le filtre seul l'a été, il est convenable de choisir une température supérieure à 100°, qui accélère beaucoup la dessiccation du précipité.

La dessiccation des filtres, sur lesquels du *soufre* doit être desséché, doit avoir lieu à 100°, parce que le soufre fond à une plus haute température. Mais alors la dessiccation doit durer plus longtemps, pendant une heure au moins, et après la pesée elle doit être répétée jusqu'à ce que le poids ne varie plus.

La *filtration* est effectuée de la manière suivante : On verse d'abord sur le filtre le liquide clair surnageant le précipité, en appuyant la baguette de verre sur le bec du vase, afin d'empêcher qu'il ne coule un peu du liquide sur le côté extérieur de ce dernier¹. Si cependant cela est arrivé, on pose le vase sur une plaque de verre et à l'aide de la fiole à jet on nettoie les parties mouillées.

¹ Le graissage fréquemment usité du point du vase par lequel le liquide est versé n'est *pas toujours* absolument indispensable, souvent même il est nuisible, mais il est utile dans certains cas.

Lorsqu'on verse le liquide sur le filtre, il faut faire en sorte qu'il ne se produise pas de projection de gouttes, ce à quoi on arrive en dirigeant le jet du liquide, au moyen de la baguette de verre, sur les parois latérales du filtre, et approchant celle-là aussi près que possible de celles-ci, mais en évitant tout contact.

Un filtre ne doit jamais être rempli jusqu'au bord (il doit rester libres 6 millimètres environ), afin d'empêcher que des particules du précipité n'arrivent en montant, grâce à la capillarité, au-dessus du bord du filtre, jusque sur le verre de l'entonnoir.

Lorsque le liquide clair a été versé sur le filtre, on agite un peu le précipité et peu à peu on le fait également tomber entièrement sur le filtre, en procédant comme il suit : Si le précipité n'adhère pas à la paroi du vase, on abandonne la baguette de verre et, tenant le gobelet de verre obliquement au-dessus du filtre, on le fait tomber sur celui-ci par une injection d'eau directe au moyen de la fiole à jet ; si au contraire le précipité est adhérent, on commence d'abord, après l'avoir arrosé avec un peu du liquide destiné au lavage, par le détacher à l'aide d'une plume dont les barbes ont été coupées court, ou d'une plaquette de caoutchouc fixée à l'extrémité d'une baguette de verre ; puis on décante le liquide aussi complètement que possible, en le faisant couler le long de la baguette de verre, et on procède ensuite avec le précipité comme il vient d'être dit. Il est convenable de disposer le précipité dans le filtre de façon que sa surface ne soit pas plane, mais qu'elle affecte la forme d'un cône creux, parce qu'alors le lavage ultérieur est rendu bien plus facile.

Le *filtratum*, c'est-à-dire le liquide qui a traversé le filtre, est recueilli dans un gobelet de verre, une capsule, etc., suivant la nature de l'opération immédiatement subséquente ; ce qui a été dit précédemment relativement au choix convenable du vase convient également ici. On place le vase de façon que la pointe du tube de l'entonnoir le touche, afin que le liquide qui s'écoule ne tombe pas librement sous forme de gouttes isolées ou d'un filet, ce qui peut entraîner facilement des pertes par projection.

Si le contenu du filtre est attaqué par le contact de l'air, il faut pendant la filtration *couvrir* le mieux possible l'entonnoir avec une plaque de verre ou un verre de montre ; c'est ce que l'on doit faire, par exemple, lors de la filtration de sulfures, qui s'oxydent facilement, de liquides ammoniacaux qui contiennent en dissolution du baryum, du strontium ou du calcium, aux dépens desquels il se précipiterait facilement, l'air ayant libre accès, des carbonates, qui resteraient mélangés avec le

précipité. Dans tous ces cas, on doit *accélérer* autant que possible la filtration et par suite ne jamais laisser le filtre vide. Ce dernier doit, en outre, être maintenu couvert, lorsque, comme lors du dosage du potassium ou de l'ammonium par le chlorure de platine, on a à filtrer des solutions alcooliques ou étherées, afin d'empêcher autant que possible l'évaporation des solutions volatiles. Il est en général convenable, si l'on est obligé d'interrompre pour quelque temps la filtration ou le lavage, d'user des mêmes précautions, parce qu'autrement les bords du filtre se dessèchent facilement et alors, comme il est facile de le constater avec des solutions métalliques colorées, le tout est difficile à éliminer par lavage.

Il arrive quelquefois que le liquide s'écoulant du filtre est trouble, parce que des particules de précipités très fins passent avec lui à travers le filtre ; c'est ce que l'on observe, par exemple, lors de la filtration de sulfure de manganèse. Lorsque cela se présente, on verse directement dans le vase où se trouve le filtratum trouble la solution surnageant le précipité, et l'on fait tomber d'abord le précipité sur le filtre, après quoi, mais seulement lorsque le liquide s'écoule clair, on change le vase pour un autre. Les précautions particulières que nécessitent la filtration des différentes substances seront indiquées ultérieurement.

La *filtration avec pression réduite* exige que le vase collecteur destiné au filtratum puisse être mis en communication, sans que l'air puisse avoir accès, d'une part avec l'entonnoir et d'autre part avec la pompe, et que le filtre s'applique exactement sur l'entonnoir. Ce mode de filtration, étudié et perfectionné par BUNSEN, abrège considérablement la durée de la filtration et du lavage, mais son emploi, du moins pour l'analyse quantitative, est à peine encore nécessaire, depuis que l'on rencontre dans le commerce du papier à filtrer d'excellente qualité et des entonnoirs avec une forme conique et une longueur de tube tout à fait convenables. Si seulement on traite les précipités exactement comme il sera encore indiqué plus loin, on parvient, sans avoir recours aux pompes, tout aussi rapidement au but qu'avec celles-ci, et on évite en outre de nombreuses inconvénients résultant de l'emploi des pompes, par exemple, lorsqu'il s'agit de l'essai de l'eau de lavage.

La filtration avec pression réduite trouve au contraire un emploi très avantageux lorsque pour une raison quelconque on ne doit pas se servir de papier à filtrer. On a alors recours au *creuset de Gooch*, qui évite complètement l'emploi des entonnoirs et du papier à filtrer. Ces creusets (A, fig. 1) sont en porcelaine ; ils diffèrent dans leur forme des creusets ordinaires en ce qu'ils sont légèrement coniques inférieu-

rement; ils ont un fond plat, percé de trous étroits, sur lequel s'adapte une plaque perforée mobile, et en vue du chauffage ils peuvent être placés dans un creuset de porcelaine plat de grandeur convenable (B) et être fermés avec un couvercle en porcelaine (C).

Pour préparer la matière filtrante, on coupe en petits morceaux de l'amiant mou à longues fibres, on le chauffe à 100° environ pendant à peu près une heure avec de l'acide chlorhydrique pur concentré, puis par lévigation dans un tamis on le dépouille des fines particules, on le lave ensuite à l'eau, jusqu'à disparition de la réaction du chlore et enfin on le conserve en suspension dans une grande quantité d'eau.

Pour préparer le filtre, le creuset est, à l'aide d'un tuyau en caoutchouc très mince et de gros-seur convenable, fixé dans un tube ayant inférieurement le diamètre d'un tube d'entonnoir ordinaire, mais qui supérieurement est assez large pour que le creuset puisse y être enfoncé d'un tiers de sa hauteur; ce tube est fixé sur un flacon aspirateur qui, après intercalation d'un flacon de WOLFF à trois tubulures, muni sur sa tubulure moyenne d'un robinet de verre, est mis en communication avec une pompe à air.

Lorsque la pompe a été mise en action, on verse en un mince filet dans le creuset l'amiant en suspension dans l'eau, jusqu'à ce que la couche soit assez épaisse pour que, le creuset étant tenu contre la lumière, on ne puisse plus apercevoir les trous du fond de ce dernier. On met ensuite la plaque perforée dans le creuset, puis on place celui-ci dans le creuset extérieur, on chauffe avec précaution pour expulser l'eau et on porte au rouge pendant quelques instants sur un brûleur à 6 trous ou un chalumeau à gaz; pendant ces opérations, le creuset extérieur protège le contenu du creuset intérieur de la flamme du gaz et il rend le tout si facile à manier que le mieux est d'y laisser le creuset pendant la dessiccation, le chauffage au rouge et la pesée. Finalement, le creuset est pesé, après qu'on l'a laissé convenablement refroidir.

Après avoir de nouveau fixé le creuset à l'appareil à succion et versé d'abord la solution claire sur le filtre, on fait tomber directement sur ce dernier à l'aide de la fiole à jet, le corps à rassembler et à déterminer. Il n'est pas du tout nécessaire pour cette filtration d'avoir recours à une forte dépression, que l'on évite même lorsqu'on verse l'eau de

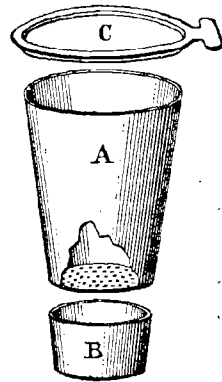


Fig. 1. — Creuset de Gooch.

lavage, parce que, sans cela, on en consommerait inutilement de grandes quantités. Il faut aussi veiller avec soin à ce que la solution surnageant le précipité ne soit jamais complètement aspirée, parce que autrement le précipité est fortement tassé et devient difficile à laver. On évite aussi cela, si la filtration doit être interrompue, ce qui est nécessaire lorsque le filtratum doit être essayé, afin de constater si le précipité est lavé. Dans ce cas, on ouvre doucement, pendant que le creuset est encore à peu près à moitié plein, le robinet qui se trouve sur le flacon intermédiaire ; malgré la suppression de la dépression, il n'y a crainte aucune projection de la solution hors du creuset ou du creuset lui-même. Après avoir remis le tube en place, on continue le lavage, si c'est nécessaire, sinon on aspire le reste de l'eau de lavage et on procède ensuite avec le creuset comme il est indiqué plus loin (voy. p. 38). Suivant la nature du corps à filtrer, on doit avec le creuset de GÖOCI procéder différemment, ce qui est facile à déterminer par quelques expériences qualitatives préliminaires. Le creuset peut aussi être employé avantageusement pour d'autres usages.

Lavage. — Tout précipité porté sur le filtre doit être lavé, afin qu'il n'y reste rien des autres substances contenues dans le liquide et que son poids soit ainsi augmenté, et qu'en outre le dosage des autres corps qui peuvent se trouver dans le filtratum ne donne pas un résultat trop faible. Mais, comme il reste toujours dans l'entonnoir une partie du liquide employé pour le lavage, cela ne peut jamais être réalisé d'une façon absolument satisfaisante. Il importe seulement que ce qui reste sur l'entonnoir ait un poids si minime que celui-ci puisse être négligé.

Des considérations théoriques montrent que d'une part il est plus avantageux de laver un grand nombre de fois avec de petites quantités de liquide, qu'un petit nombre de fois avec de grandes quantités, et que d'autre part, lors du lavage, le filtre doit être maintenu aussi plein que possible, ce qui naturellement, lorsqu'on veut remplir la condition mentionnée en premier lieu, n'est possible qu'en se servant de très petits filtres. Cependant, dans la pratique, ces deux conditions ne peuvent pas toujours être réunies et l'on doit se guider surtout sur la quantité et la qualité du précipité qu'il s'agit de traiter.

En tout cas, la quantité de liquide à verser en une seule fois ne doit pas être démesurément grande. Les débutants manquent souvent sous ce rapport et ils obtiennent alors rapidement de grandes quantités de liquide, qui doivent être évaporées, ce qui doit être évité, à cause de pertes possibles et de la grande dépense de temps. *Si un précipité est*

difficile à laver et si, par suite de cela, le volume du liquide est considérable, le mieux est de ne pas recevoir l'eau de lavage dans le vase où se trouve le liquide qui a passé en premier lieu, mais de la recueillir à part dans une capsule, afin de pouvoir par évaporation la concentrer jusqu'à un volume convenable, après quoi on la réunit au premier filtratum.

Dans d'autres cas aussi, il convient, *avant de commencer le lavage du précipité, de placer sous l'entonnoir un vase collecteur particulier pour l'eau de lavage.*

Le lavage est effectué, suivant la nature du précipité, avec de l'eau froide ou chaude (bouillante), avec de l'alcool, avec des solutions de sels ammoniacaux, etc. Comme, ainsi qu'on l'a dit, ces corps doivent déplacer peu à peu le liquide primitif, on n'en doit verser sur le filtre une nouvelle quantité que lorsque la quantité ajoutée précédemment est complètement écoulée. Pour verser le liquide laveur, on se sert, du moins lorsque c'est l'eau qui est employée pour le lavage, comme cela a lieu dans la plupart des cas, de la fiole à jet, et dans certaines circonstances on emploie aussi un gobelet de verre, dont on fait couler le contenu le long d'une baguette de verre. Dans cette opération, il faut éviter de remuer le précipité et toujours faire couler le liquide laveur sur le bord supérieur du filtre. Il faut avant tout veiller à ce qu'il ne se produise pas de fissures dans le précipité, fissures par lesquelles l'eau s'écoulerait rapidement, sans traverser la majeure partie du précipité. Les bords du filtre doivent être lavés avec un soin tout particulier, parce que le liquide primitif avec les corps qu'il renferme s'y maintient plus longtemps que dans les autres parties.

La *durée du lavage* dépend de la nature du précipité, de nombreux précipités (surtout les précipités pulvérulents et cristallins) se laissant laver facilement et en peu de temps, d'autres (les précipités gélatineux) étant au contraire difficiles à laver. En se servant d'eau *bouillante*, dans le cas où celle-ci ne doit pas être évitée pour des raisons particulières, on arrive généralement au but plus rapidement, parce que le frottement intérieur que produit le mouvement du liquide dans les pores du filtre, est beaucoup réduit.

On ne doit jamais commencer trop tôt l'essai de l'eau de lavage, afin de savoir si le lavage du précipité est complet. On doit se guider à ce sujet sur la nature de la solution à éliminer. Si l'eau de lavage ne doit plus contenir d'éléments solides, on en recueille quelques gouttes sur une lame de platine bien propre et on les évapore lentement, et, s'il reste encore une tache, on continue le lavage. Dans d'autres cas, on

doit, en se servant d'un réactif approprié, déterminer par voie qualitative dans un verre à expériences ou sur un verre de montre si le lavage est ou n'est pas terminé.

Beaucoup de corps amorphes offrent, lors du lavage à l'eau pure, cette particularité de « passer subitement à travers le filtre », c'est-à-dire que le filtratum jusqu'ici parfaitement clair devient trouble et opaque dans le tube de l'entonnoir, sans qu'il soit possible d'y reconnaître la présence d'éléments solides, tandis que, lorsqu'il s'écoule dans le vase collecteur, le précipité se reforme. Ce phénomène très ennuyeux provient de ce que les corps en question forment des dissolutions dites colloïdes ou pseudo-dissolutions. On peut l'éviter en lavant avec des dissolutions de sels, d'acides ou de bases, qui d'ailleurs n'agissent pas chimiquement sur le précipité, mais possèdent la propriété de le précipiter de sa dissolution. C'est à peine si la nature du corps en question offre de l'importance pour l'obtention de cet effet; il y a lieu de considérer seulement le traitement ultérieur du précipité, qui naturellement, s'il doit être chauffé au rouge et pesé, ne doit pas être lavé avec une solution laissant, lors de la calcination, des éléments solides. C'est pour cela que le plus souvent on emploie pour le but en question des sels d'ammonium, comme l'acétate, le sulfate et l'azotate. Le chauffage des dissolutions empêche aussi la formation des corps colloïdes.

III. — Dissolution et autre traitement des précipités.

Dans beaucoup de cas, il est nécessaire de redissoudre les précipités lavés, afin de répéter la précipitation ou effectuer d'autres opérations. Les acides sont les dissolvants le plus souvent employés. Dans tous les cas, *on évite autant que possible d'introduire le filtre avec le précipité dans le vase où doit avoir lieu la dissolution et par suite de le traiter par l'acide employé.* On cherche, au contraire, autant qu'il est possible, à détacher tel quel le précipité du filtre, ce à quoi on arrive le mieux en projetant de l'eau à l'aide de la fiole à jet dans le filtre contenu dans l'entonnoir, tenu obliquement au-dessus du vase où doit avoir lieu la dissolution; pour cet objet, on donne à la pointe du tube d'écoulement de la fiole à jet un diamètre tel qu'en soufflant dans l'autre tube on obtienne un jet vigoureux. On facilite beaucoup le détachement du précipité en employant un filtre lisse, c'est-à-dire de papier ne présentant pas de plis.

Après avoir détaché le précipité du filtre, on place le vase collecteur au-dessous de l'entonnoir et on dissout ce qui se trouve sur le filtre

avec le dissolvant chauffé. Pour effectuer la dissolution, on fait tomber goutte à goutte à l'aide d'une pipette le dissolvant chaud sur le bord supérieur du filtre et le lavage a lieu avec de l'eau bouillante. Si l'on a employé beaucoup d'eau pour détacher le précipité du filtre, le dissolvant est alors si étendu que la portion du précipité détachée du filtre, qui est la plus grande, n'entre pas immédiatement ou entièrement en dissolution. En pareil cas, avant d'ajouter d'autre acide, on évapore le contenu du vase au bain-marie, et généralement pendant cette opération la dissolution s'achève. S'il n'en est pas ainsi, on ajoute alors au résidu la quantité d'acide encore nécessaire.

Les précipités qui sont visqueux sont souvent difficiles à détacher du filtre à l'aide de la fiole à jet. On doit alors chercher, en usant de grandes précautions, à les faire tomber du filtre aussi complètement que possible à l'aide d'une plume molle et à dissoudre le reste ou le tout sur le filtre qui se trouve dans l'entonnoir avec l'acide chauffé, versé goutte à goutte. Si cela est difficile, on verse sur le filtre à plusieurs reprises la solution déjà filtrée, chauffée si c'est nécessaire, afin d'économiser de l'acide.

Si, lors du traitement des précipités (par exemple, lors de la dissolution de carbonates ou de sulfures par des acides), il se dégage un gaz, on évite les pertes qui pourraient se produire en couvrant le vase ou l'entonnoir avec un verre de montre perforé.

Si, au lieu d'être dissous, le précipité doit être traité d'une autre manière, par exemple, si du sulfate de calcium précipité doit être transformé en carbonate de calcium par ébullition avec du carbonate de sodium, on procède autant que possible de la façon qui vient d'être décrite.

Mais, en pareil cas, il n'est pas absolument nécessaire, il est même le plus souvent tout à fait inutile, lors de la filtration précédente, de transporter le précipité complètement, du vase où a eu lieu la précipitation, sur le filtre, parce que le traitement ultérieur peut être effectué dans ce vase.

IV. — Dessiccation et calcination des précipités; combustion et incinération des filtres.

Dessiccation des précipités. — Les filtres avec les précipités convenablement lavés sont dans la plupart des cas soumis à la dessiccation, et à cet effet l'entonnoir fermé avec du papier est placé dans un appareil à dessécher, consistant, et c'est là le meilleur dispositif, en une

étuve à air (bain d'air) ou à eau (bain-marie), munie de tablettes mobiles et fixée à demeure à l'un des murs du laboratoire ; dans cette étuve, la température ne doit pas s'élever tout à fait à 100 degrés.

Les précipités ayant subi une première dessiccation sont maintenant *desséchés* complètement, dans un *bain d'air particulier*, à une température déterminée, qui doit être exactement observée — ils se trouvent alors sur des filtres pesés ou dans le creuset de Gooch (voy. p. 30 et 33) — ou bien ils sont *calcinés*, dans lequel cas le filtre doit être brûlé.

Pour la *dessiccation à une température déterminée*, on retire avec précaution de l'entonnoir le filtre avec son contenu ; pour cela, on le saisit à l'aide d'une pince bien propre par le bord supérieur de deux quadrants inférieurs superposés et, le tenant toujours la pointe dirigée par en bas, on l'introduit dans un vase à pesées de grandeur convenable, placé sur une feuille de papier bien propre. A l'aide d'une main on replie le filtre sur lui-même, on retire la pince et de l'autre main on le refoule complètement dans le vase. On ferme ensuite celui-ci imparfaitement avec son couvercle, puis on l'introduit dans le bain d'air, on ferme ce dernier et maintenant on chauffe à la température à laquelle le filtre a été desséché seul (à 120° ordinairement), après quoi on maintient sans interruption cette température pendant une demi-heure au moins. Après un léger refroidissement, on retire le vase encore chaud du bain d'air, on le ferme, puis on le porte dans l'exsiccateur et finalement sur la balance, en procédant comme il est indiqué à la page 18. Toute l'opération est répétée jusqu'à ce que le poids du filtre, plus le précipité, soit devenu constant. En retranchant le poids du filtre, on connaît alors celui du précipité lui-même.

Si le précipité se trouve dans le creuset de Gooch, on couvre celui-ci, on le place dans le petit creuset destiné à le recevoir (B, fig. 1, p. 33) et on l'introduit dans l'étuve, pour effectuer ensuite, comme il a été dit plus haut, la dessiccation complète au bain d'air, à une température déterminée.

Calcination des précipités. — *La calcination des précipités* doit être effectuée différemment, suivant leur nature. Tout d'abord, le choix du creuset dépend de celle-ci et sa grandeur de la quantité du précipité. On emploie des creusets en porcelaine ou en platine (relativement aux conditions dans lesquelles ces derniers doivent être employés, voyez à la fin de ce chapitre).

Calcination du précipité avec le filtre. — L'opération présente le moins de difficultés lorsqu'il est possible d'effectuer la *calcination du précipité avec le filtre*, lorsque, par conséquent, le charbon du filtre n'agit pas comme réducteur sur le précipité ou lorsqu'on n'a pas à craindre que le filtre, à cause de la présence du précipité, ne soit très difficile à brûler. En tout cas, cette méthode ne peut être employée qu'assez rarement, mais elle est la plus exacte, parce qu'elle évite toutes les pertes mécaniques qui se produisent facilement avec le mode de travail qui sera décrit plus loin. Pour la mettre en pratique, on procède comme il suit : on pose le creuset sur une feuille de papier glacé avec bords nettement coupés, on y introduit le filtre de la façon décrite à la page 38 (si un peu du précipité est monté au-dessus du bord du filtre jusque sur la paroi de l'entonnoir, on coupe ou on déchire un petit morceau d'un des quadrants inférieurs propres du filtre, on le mouille, on essuie l'entonnoir avec et on le place également dans le creuset) et maintenant on pose le creuset sur un triangle, l'ouverture inclinée en avant et généralement sans son couvercle, après quoi on le chauffe avec une petite flamme. Dès que le papier s'allume, on retire la flamme et on ne la remet sous le creuset que lorsque le filtre est entièrement carbonisé et qu'il ne se dégage plus de vapeurs visibles. Maintenant, on augmente la flamme peu à peu, jusqu'à ce que le creuset soit porté au rouge et on a soin, en le tournant de temps en temps autour de son axe vertical, que les nouvelles particules de son contenu arrivent au contact des points les plus près de la flamme, c'est-à-dire les plus chauds. Si l'on remarque encore des points incandescents, qui indiquent que tout le charbon n'est pas encore brûlé, on place le couvercle du creuset ou une lame étroite de platine sur le bord du creuset, afin de favoriser la combustion du charbon au moyen d'un courant d'air. Les gaz brûlés s'élevant au-dessus de la flamme, acide carbonique et azote, entourent la substance incandescente, à laquelle est alors apporté, par le couvercle du creuset ou la lame de platine, en quelque sorte comme sur un pont, l'oxygène atmosphérique. Lorsque tout est brûlé, on doit avec certains précipités chauffer encore le creuset au rouge sur le chalumeau à gaz.

Calcinations séparées du précipité et du filtre. — Dans un grand nombre de cas, on ne peut pas s'empêcher de *calciner séparément le précipité et le filtre*. Cela a lieu de différentes manières ; le plus rationnel est d'employer deux creusets : dans l'un, le plus grand, placé sur une feuille de papier glacé, on verse le contenu du filtre, que l'on

retire de ce dernier aussi complètement que possible en frottant l'une contre l'autre les faces du papier, et dans l'autre on place le filtre, après quoi on chauffe au rouge séparément chacun de ces deux creusets. On peut aussi opérer de la manière suivante : on dépose le précipité détaché du filtre sur un morceau de papier glacé de couleur convenable avec bords nettement coupés, on le conserve ainsi en le couvrant avec soin et l'on brûle le filtre comme il a été dit dans l'un des creusets employés. Lorsque le creuset est refroidi, on le place sur un deuxième morceau de papier bien propre, on y fait tomber avec précaution le contenu du filtre qui se trouve sur l'autre morceau de papier et l'on détache les derniers restes qui peuvent y adhérer, en essuyant légèrement la surface du papier avec pinceau de poils très fin et très mou. Le creuset avec tout son contenu est ensuite chauffé de nouveau au rouge.

D'autres méthodes d'incinération séparée du filtre consistent à brûler celui-ci sur le couvercle du creuset ou après l'avoir enveloppé dans une spirale en platine ; mais ces méthodes ne sont pas aussi convenables que les précédentes.

Quelle que soit la méthode employée, dans nombre de cas il n'est pas possible de peser directement le reste du filtre calciné avec le précipité. Si, par exemple, un oxyde ou un sel métallique, comme le bioxyde d'étain, ou le chlorure d'argent, est chauffé avec du charbon, par l'action réductrice de ce dernier une partie de ces corps est transformée en métal, ce qui, si l'on pesait immédiatement le produit de la calcination, ferait trouver, dans le cas où ce dernier doit être déterminé à l'état de bioxyde d'étain ou de chlorure d'argent, un poids trop faible du corps cherché. *En pareils cas, on doit, avant d'ajouter la majeure partie du précipité, éliminer l'erreur au moyen d'une opération chimique convenable, ce dont il sera question à propos des différents exemples d'analyses.* Lorsque, ce qui arrive avec certains sels, comme, par exemple, le phosphate de magnésium et d'ammonium, le charbon du filtre, par suite de l'imprégnation de ce dernier par une solution saline, est difficile à brûler, on doit aussi procéder d'une façon particulière, qui sera indiquée ultérieurement, avant d'ajouter la majeure partie du précipité.

Élimination du filtre. — D'après ce qui précède, il est tout naturel que l'on ait songé à éviter complètement, lorsque c'est possible, la combustion du filtre, ce à quoi on peut arriver de la façon la plus simple en se servant, pour la filtration des corps qui lors de la combus-

tion sont attaqués par la cendre du filtre, du creuset du GOOCH (fig. 1), dont le mode d'emploi a été décrit à la page 33. Le creuset avec le précipité est alors placé dans le creuset extérieur, il est fermé avec le couvercle et introduit dans l'étuve, après quoi il est chauffé d'abord au rouge faible et finalement, si c'est utile, au rouge le plus intense. On peut traiter ainsi, par exemple, le chlorure d'argent, le phosphate ou l'arséniate d'ammonium et de magnésium, etc.

Mais pour certains précipités, surtout pour ceux qui sont visqueux, ce procédé n'est pas applicable. On peut alors, dans nombre de cas, après avoir desséché le précipité, en porter la plus grande partie à une température aussi basse que possible dans un creuset, et ensuite la chauffer au rouge, mais *dissoudre* la portion restée sur le filtre avec un *acide* convenable dans un deuxième creuset, dont on évapore le contenu au bain-marie, et le portant ensuite peu à peu au rouge avec précaution. On peut traiter ainsi, par exemple, le carbonate de zinc basique, qui est transformé par le charbon du filtre en zinc métallique, qui se volatiliserait lorsqu'on élèverait la température. On choisit dans ce cas comme dissolvant l'acide azotique, on obtient alors de l'azotate de zinc, qui par calcination est, de même que le carbonate basique, converti en oxyde de zinc. Nous reviendrons ultérieurement sur d'autres cas spéciaux.

Combustion du filtre humide. — Ce n'est que dans un petit nombre de cas qu'il est possible de brûler le filtre « humide », c'est-à-dire sans dessiccation préalable. Il est évident que cette opération doit être effectuée avec les plus grandes précautions, d'abord dans le creuset couvert et à une température élevée très doucement au point convenable (voy., par exemple, le dosage de l'acide silicique dans les silicates).

Dans le travail avec les creusets, la surface extérieure de ceux-ci doit toujours être absolument propre, ce à quoi on ne fait pas ordinairement suffisamment attention. Ainsi lorsqu'on chauffe les creusets au bain-marie, il se dépose facilement dans les points où ils touchent les anneaux des traînées de combinaisons de cuivre ou de fer, qui, *avant la calcination*, doivent être enlevées avec précaution par lavage avec de l'eau ou un acide, si c'est nécessaire, parce que sans cette précaution la glaçure ou le platine est attaqué et le poids du creuset est alors modifié.

L'emploi des creusets en platine (ou des capsules en platine) exige de grandes précautions, à cause du prix de ce métal. On doit éviter

d'y pratiquer toutes les opérations qui pourraient les détériorer¹.

Lors du chauffage au rouge de vases en platine, il faut éviter avec le plus grand soin de les placer dans la partie réductrice de la flamme, parce que, autrement, par suite de la formation de carbure de platine, le métal devient cassant et souvent aussi les corps à calciner se réduisent, par suite de la perméabilité du platine pour les gaz de la flamme.

De tout ce qui précède, il résulte que l'usage des vases en platine est relativement très restreint².

Les creusets en platine sont indispensables pour la calcination du bioxyde de silicium, pour la désagrégation des silicates, des aluminates, etc., au moyen des carbonates alcalins, de l'hydrosulfate de potassium, du fluorure d'ammonium, etc³.

V. — Pesée.

Lorsque le creuset a été chauffé au rouge, on le porte encore chaud, *mais en aucun cas encore rouge*, dans l'exsiccateur, on l'y laisse vingt à trente minutes, plus longtemps dans certaines circonstances, on transporte l'exsiccateur près de la balance et on procède ensuite à la pesée.

Nous pouvons supposer connues les dispositions d'une balance d'analyse, de même que la division des poids. Nous ne rappellerons ici que quelques règles pratiques.

¹ Pour cette raison, les corps suivants ne doivent pas y être traités :

1° Les hydroxydes alcalins et alcalino-terreux et leurs azotates au rouge et à leur température de fusion ;

2° Les sulfures fusibles ou les mélanges de sulfates et de charbon, surtout les sulfures des métaux alcalins ;

3° Les phosphates mélangés avec du charbon, qui, au rouge, donnent lieu à la formation de phosphure de platine ;

4° Les métaux facilement fusibles ou des mélanges de leurs oxydes avec des corps qui les réduisent (charbon). Ils forment avec le platine des alliages fusibles ;

5° Le chlore et tous les mélanges qui, à froid ou à chaud dégagent du chlore, comme, par exemple, des mélanges fondus d'un chlorure et d'un azotate, de sulfate et de chlorure d'ammonium. En outre, les peroxydes, les azotates, les manganates, les permanganates, les chromates ou les vanadates mélangés avec de l'acide chlorhydrique ou un chlorure et un acide.

² On emploie pour le nettoyage des vases en platine du borax ou de l'hydrosulfate de potassium, que l'on y fond, après quoi on fait digérer avec de l'eau et un acide, ou bien on se sert de sable à grains arrondis (sable de mer) et de l'eau, avec lesquels on les frotte.

³ Les *capsules de platine* sont très avantageusement employées pour la détermination des sulfates alcalins, pour le dosage électrolytique des métaux, lors du chauffage ou de l'ébullition d'un corps avec des acides concentrés (acide sulfurique) ou avec des solutions d'hydroxydes alcalins, lors de la désagrégation par l'acide fluorhydrique, parce que pour des travaux exacts elles ont l'avantage inappréciable de ne pas être attaquées par ces corps.

Avant chaque pesée, on s'assure de la justesse et de la sensibilité de la balance ¹.

Il ne faut jamais placer un poids ou un vase sur les plateaux ou les enlever de ceux-ci, si la balance n'est pas arrêtée (c'est-à-dire si le mouvement du fléau et des plateaux n'est pas empêché). En outre, pendant la pesée, la balance doit être préservée de toute secousse vive et de tout courant d'air. On ne doit jamais placer un vase *chaud* sur la balance, parce que dans ce cas le poids est inexact.

On pèse toujours les corps chauffés au rouge dans des creusets munis de leur couvercle, parce qu'on empêche ainsi un peu l'accès de l'humidité, qui peut avec un grand nombre de substances, surtout avec celles qui sont en poudre très fine, produire une augmentation notable du poids.

On place toujours les vases à peser sur le même plateau de la balance, le mieux sur celui de gauche, et les poids sur l'autre, et après que l'on a finalement mis la balance en équilibre avec le cavalier, on retourne d'abord l'objet à peser dans l'exsiccateur et ensuite, après avoir noté la position du cavalier, on inscrit le poids du corps d'après ce qui manque dans la boîte de poids, après quoi, en enlevant les poids et les remettant dans la boîte, on contrôle le poids inscrit.

Il n'est pas convenable dans les travaux scientifiques de vouloir peser pour l'analyse d'une substance une quantité déterminée, par exemple, un ou deux grammes : d'abord cela exigerait beaucoup de temps avec une balance exacte et ensuite les résultats de l'analyse peuvent être calculés presque tout aussi facilement avec toute autre quantité de substance employée.

On ne peut pas établir de règles générales relativement à la quantité que l'on doit employer pour l'analyse du corps dont il s'agit de déterminer la composition ou de doser un ou plusieurs de ses éléments. Généralement 1 à 2 grammes sont suffisants. Ce n'est que lorsqu'on veut doser exactement un élément qui se trouve en petite quantité et déterminer ensuite sa nature, ou lorsqu'on veut diluer la solution de la substance à un certain volume et en analyser une partie aliquote, que l'on choisit une plus grande quantité ².

Lors de la pesée des substances qui sont enfermées dans un vase.

¹ Voyez à ce sujet R. FRESSENIUS, *Traité d'analyse chimique quantitative*, 7^e édition française, par L. GAUTIER, p. 12.

² Dans les analyses techniques, on traite fréquemment des quantités tout à fait déterminées de la substance à essayer, mais alors les pesées ne sont pas faites exactement à un dixième de milligramme près.

dans un tube à pesées, par exemple, ou se trouvent sur un verre de montre, on suit toujours la règle générale, qui consiste à peser d'abord le vase avec la substance et ensuite, après que cette dernière a été versée dans un autre vase convenable pour l'analyse ultérieure, à déterminer le poids du vase seul avec la petite quantité qui y est restée adhérente. La différence des deux poids donne alors la quantité de substance employée pour l'analyse (pesée différentielle). Ce n'est que si la substance se dissout facilement et sans dégagement de gaz dans le dissolvant employé (par exemple, un sel dans l'eau) que l'on peut peser d'abord le vase seul, ensuite avec son contenu, puis en retirer ce dernier et enlever à l'aide du dissolvant ce qui est resté dans le vase.

CHAPITRE II

ANALYSE VOLUMÉTRIQUE

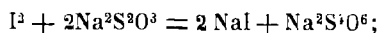
A. — Généralités sur les travaux de l'analyse volumétrique

Dans les travaux de l'analyse volumétrique, de même que dans ceux de l'analyse par les pesées, on part d'une quantité déterminée de la substance à analyser. Mais, tandis que dans la dernière on détermine, on pèse la quantité de la combinaison en laquelle a été transformé l'élément à doser, on détermine dans les méthodes volumétriques la quantité du réactif nécessaire pour achever une transformation, d'après le volume employé pour cela d'une solution de réactif de richesse connue.

Pour l'exécution des opérations de l'analyse volumétrique, il est, d'après cela, nécessaire d'avoir à sa disposition *des vases de capacité connue, des solutions de richesse connue et des moyens permettant de reconnaître la fin des réactions chimiques.*

Nous rappellerons tout d'abord, pour ce qui concerne le dernier point, qu'un grand nombre de transformations chimiques entre des solutions agissant l'une sur l'autre sont accompagnées d'un changement de coloration, que, par conséquent, dans certaines circonstances, on peut reconnaître directement à la disparition ou à l'apparition d'une couleur déterminée la fin d'une réaction.

Si, par exemple, une solution qui contient de l'iode libre, qui est par conséquent colorée en jaune, est mélangée avec une solution d'hypo-sulfite de sodium, qui est incolore, il se produit la transformation suivante :

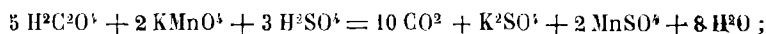


il se forme donc de l'iode de sodium et du tétrathionate de sodium, qui tous les deux donnent des solutions incolores. Par conséquent, lors de l'addition goutte à goutte de l'hypo-sulfite au liquide contenant l'iode, la coloration jaune doit disparaître au moment où tout l'iode

libre est transformé en iodure de sodium. Si alors on cesse l'addition de l'hyposulfite, on peut, d'après le volume mesuré de la solution employée, si la teneur de celle-ci en hyposulfite est connue, calculer la quantité de l'iode présent, car — d'après l'équation précédente — 2 molécules ou 316,44 parties en poids de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ correspondent à 1 molécule ou 253,70 parties en poids d'iode.

Tandis qu'ici, par conséquent, la *disparition d'une coloration* est mise à profit comme signe extérieur indiquant la fin d'une transformation, l'*apparition d'une coloration* peut aussi servir dans le même but, comme dans l'exemple suivant.

Le permanganate de potassium transforme, par oxydation, en acide carbonique, l'acide oxalique en solution sulfurique, dans le sens de l'équation suivante :



l'acide carbonique se dégage en partie à l'état de gaz de la solution, tandis que dans celle-ci il se forme du sulfate de potassium et du sulfate de manganèse — incolore dans une solution fortement diluée. Si donc on ajoute la solution de permanganate colorée en rouge pourpre intense à celle de l'acide oxalique, la coloration de celle-là disparaîtra tant qu'il y aura de l'acide oxalique indécomposé, et au moment où il n'en est plus ainsi, apparaît une coloration rouge de la dissolution, qui indique qu'il a déjà été ajouté un léger excès de permanganate. Comme, d'après l'équation précédente, 5 molécules ou 450,10 parties en poids d'acide oxalique sont oxydées par 2 molécules ou 316,4 parties en poids de permanganate de potassium, on peut ici également, avec le volume consommé d'une solution de permanganate de richesse connue, calculer celle de la substance analysée en acide oxalique. Dans ce cas, par conséquent, c'est l'*apparition* d'une coloration qui permet de reconnaître le point final d'une réaction.

Mais on peut aussi avoir recours pour les déterminations volumétriques aux réactions dans lesquelles un changement de coloration n'est pas directement perceptible. Si l'on mélange, par exemple, une solution d'hydroxyde de sodium avec une solution d'acide sulfurique, il se forme, comme on le sait, de la façon suivante :

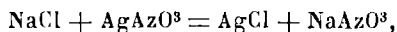


si la quantité d'acide est suffisante, un sel normal à réaction neutre. Mais les corps réagissant l'un sur l'autre, de même que les corps qui prennent naissance, sont ici tous incolores, il est donc ici impossible

de reconnaître à un changement de couleur si la réaction est achevée. Mais on y parvient, si on y ajoute un troisième corps réagissant différemment avec les corps agissant l'un sur l'autre ou avec ceux-ci et le produit qui prend naissance. Dans le cas qui nous occupe, la phénolphtaléine constitue un corps de ce genre; cette matière prend, en effet, une coloration rouge en présence des alcalis, tandis qu'elle demeure incolore avec les acides et les sels neutres. Si donc on ajoute un hydroxyde alcalin à la solution de l'acide mélangée avec de la phénolphtaléine, au moment où il se produit dans la liqueur la coloration rouge, l'acide doit être transformé en sel neutre. Alors, ici également, comme à 1 molécule H^2SO^4 ou 98,08 parties en poids H^2SO^4 correspondent 2 molécules $NaOH$ ou 80,12 parties en poids $NaOH$, on peut, avec le volume de l'hydroxyde de sodium consommé, calculer la teneur en acide de la substance essayée.

Les substances qui permettent de reconnaître la disparition ou l'apparition d'une réaction sont appelées *indicateurs*.

Les réactions par précipitation permettent aussi d'utiliser des réactions chimiques pour l'analyse volumétrique : à la première apparition ou à la cessation de la formation d'un précipité, on peut reconnaître la fin ou le commencement d'une réaction. Ainsi, par exemple, la réaction entre le chlorure de sodium et l'azotate d'argent :



peut être appliquée d'une part au dosage du chlore, et d'autre part à celui de l'argent, si le point auquel la formation du chlorure d'argent cesse peut être exactement reconnu. Mais, comme cela n'est pas très facile, on se sert ici et dans d'autres cas analogues d'un indicateur, qui, s'il réagit chimiquement avec le précipité, doit être mis en contact en dehors du vase où s'effectue la décomposition avec la solution à essayer.

Les méthodes volumétriques, primitivement imaginées uniquement pour les usages techniques, se sont tellement perfectionnées que fréquemment, à cause de leur exactitude et de leur rapidité d'exécution, elles sont employées dans les travaux scientifiques avec plus d'avantages que l'analyse par les pesées. Pour cette raison, nous devons en parler ici avec quelques détails.

I. — Vases mesureurs.

La capacité des vases mesureurs usités dans les travaux de l'analyse volumétrique est indiquée en centimètres cubes et fractions de centi-

mètre cube, ce qui est fait de la manière qui sera décrite dans l'appendice qui se trouve à la fin de cet ouvrage. Cependant, comme les vases du commerce ne sont pas jaugés d'une façon absolument satisfaisante, il faut toujours contrôler, d'après les instructions contenues dans cet appendice, les indications inscrites sur les vases.

La *forme* des vases mesureurs varie suivant leur mode d'emploi : on se sert de ballons jaugés, d'éprouvettes graduées, de pipettes et de burettes.

Les *ballons jaugés* sont des ballons à fond plat, qui sur un col relativement long et étroit, pouvant être fermé avec un bouchon usé à l'émeri, portent *une* marque, consistant en un trait délié gravé dans le verre, faisant le tour du col et jusqu'auquel ils contiennent un volume déterminé (2 000, 1 000, 500, 300, 250, 100 centimètres cubes). La capacité est gravée sur le ballon.

Les *épiprouvettes graduées* sont des vases cylindriques munis d'un bec, qui peuvent être également bouchés ou qui restent ouverts ; ces vases portent une graduation en centimètres cubes ou en dixièmes de centimètre cube et ils sont aussi employés en différentes grandeurs.

Ces deux sortes de vases sont presque toujours graduées par remplissage, c'est-à-dire qu'elles contiennent exactement autant de liquide que l'indique la marque qu'elles portent. Lorsqu'on les vide, un reste du liquide demeure adhérent aux parois du vase ; on ne peut jamais en retirer *complètement* le volume indiqué. Si on lavait le vase avec de l'eau on en éliminerait bien la quantité totale du corps dissous, mais le volume, c'est-à-dire la concentration changerait. Les éprouvettes graduées permettent aussi de prendre des quantités de liquide déterminées.

Les *pipettes* servent pour prendre dans un vase une *quantité de liquide déterminée* et la *faire écouler* dans un autre. *C'est pour cela qu'elles sont graduées par écoulement*, c'est-à-dire que leur capacité dépasse celle qui est indiquée de la quantité de liquide qui reste adhérente aux parois lorsqu'on les vide. Elles ne doivent pas par conséquent être lavées. Les *pipettes à volume constant*, qui ne doivent servir que pour laisser écouler un volume déterminé, n'ont qu'*une seule marque*, qui se trouve sur le tube supérieur, à une distance suffisante de l'orifice supérieur. Les *pipettes à volume variable*, qui permettent l'écoulement d'une fraction déterminée de leur contenu total, sont munies d'une graduation ininterrompue en centimètres cubes et fractions de centimètre cube, qui doit être suffisamment éloignée de l'extrémité supérieure et de l'extrémité inférieure.

L'orifice d'écoulement d'une pipette doit avoir un diamètre tel que celle-ci puisse être vidée en quarante secondes.

Tandis que les pipettes contiennent une quantité de liquide telle que la fermeture de l'orifice supérieur et par suite le réglage de l'écoulement de la solution puisse avoir lieu par la pression du doigt de la main tenant l'instrument¹, les *burettes*, qui ne sont autre chose que de grandes pipettes à volume variable, exigent, à leur extrémité inférieure entre la graduation et l'orifice d'écoulement, une fermeture réglable, qui puisse être ouverte à volonté pour faire écouler le liquide en un mince filet ou goutte à goutte. Suivant le mode de cette fermeture, on distingue les burettes à pince et les burettes à robinet de verre.

Les burettes ont le plus ordinairement 50 centimètres cubes de capacité; il est convenable que toutes celles dont on se sert aient un tube d'écoulement de même longueur et que le diamètre de l'orifice inférieur de ce dernier soit également le même pour toutes les burettes; on se trouve dans de bonnes conditions si ce diamètre est tel que 1 centimètre cube corresponde à 20-30 gouttes s'écoulant lentement, c'est-à-dire de façon qu'elles puissent être facilement comptées, et que la burette, le robinet étant complètement ouvert, puisse être vidée complètement en 60-90 secondes.

Traitement préliminaire des vases mesureurs. — Comme les vases mesureurs servent presque exclusivement pour le prélèvement de quantités de liquide tout à fait déterminées, il est de première nécessité que, lorsqu'on les vide, le liquide puisse couler sans obstacle sur leurs parois, ce qui est impossible s'il adhère à celles-ci de la poussière ou des matières grasses, ou si la surface interne des vases est attaquée par suite d'un long contact avec des solutions. Le *nettoyage*, qu'il est par suite de cela nécessaire de faire quelquefois subir aux vases, est effectué de la manière suivante : On les rince d'abord avec une lessive de potasse à 33 p. 100 (à cet effet, on tient les burettes aussi horizontalement que possible et, les faisant tourner autour de leur axe longitudinal, on met toute leur surface interne en contact avec la solution, dont il suffit d'employer pour cela 10-20 centimètres cubes). Avec les burettes à robinet de verre, il faut avant le traitement éliminer avec soin au moyen d'alcool et d'éther la matière employée pour le graissage qui peut se trouver sur et dans le robinet. La solution, le rinçage effectué, est, avec les burettes, évacuée par le robinet. Lorsqu'il s'agit

¹ On se sert aussi dans certaines circonstances de pipettes à robinet, mais qui, au fond, ne sont autre chose que des burettes.

d'une burette à pince, on enlève d'abord la fermeture en caoutchouc et l'on ferme l'orifice inférieur avec un petit bouchon de liège ou un bout de tube en caoutchouc et un tampon de verre, et l'on vide le liquide ayant servi au lavage par l'orifice supérieur. Si après plusieurs lavages à l'eau pure (que l'on verse dans la burette en laissant tomber librement dans celle-ci le filet liquide, c'est-à-dire en n'appuyant pas le tube d'écoulement de la fiole à jet sur la paroi), le liquide ne s'écoule pas encore clair, on recommence le nettoyage avec un mélange d'une solution saturée à froid de bichromate de potassium et d'acide sulfurique concentré, en quantité telle que l'oxyde de chrome qui se sépare lors de son addition se redissolve. Ce mélange est préparé dans le vase qu'il s'agit de nettoyer et il est employé pour le nettoyage de la même façon que la lessive de potasse. Maintenant, le rinçage à l'eau donne presque toujours le résultat désiré.

Les ballons jaugés et les éprouvettes graduées ainsi nettoyés sont immédiatement fermés avec leur bouchon usé à l'émeri et ils sont conservés de cette façon, c'est-à-dire humides. Les pipettes sont également placées humides dans le support où elles sont conservées, lequel consiste, et c'est ce qu'il y a de mieux, en une éprouvette en verre, dont le fond est garni d'une couche de papier à filtrer et que l'on couvre supérieurement avec une plaque de verre. Les burettes à pince sont munies de leur tube d'écoulement, les burettes à robinet de verre sont placées dans un support, le robinet en haut; celui-ci est ensuite enlevé. La clé et le robinet lui-même sont séchés avec une serviette et ce dernier, après avoir été graissé avec une petite quantité de matière grasse, est remis en place en position renversée et enfoncé en tournant dans la tubulure destinée à le recevoir. Les parties graissées du robinet ne doivent pas paraître ternes et sur les bords extérieurs de celui-ci, ainsi que sur l'orifice d'écoulement on ne doit voir aucune trace de la matière lubrifiante.

Si l'on voulait conserver fermées (par exemple au moyen d'un bouchon) les burettes ainsi préparées, au bout d'un temps très court le liquide ne pourrait plus s'en écouler. Le meilleur moyen pour obvier à cet inconvénient consiste à toujours remplir les burettes avec de l'eau jusqu'au-dessus du trait zéro et à les conserver imparfaitement fermées en coiffant leur extrémité supérieure avec un petit tube. Avant de s'en servir, on verse l'eau par l'orifice supérieur, on ouvre le robinet, on laisse écouler le reste, sans souffler, et maintenant, le robinet étant fermé, on lave deux ou trois fois la burette placée en position horizontale avec une petite quantité de la solution qui doit y

être versée et qu'à chaque fois on évacue *par le robinet*. On remplit ensuite la burette avec la solution jusqu'au-dessus du trait zéro et ouvrant ensuite vivement le robinet et le laissant ouvert pendant un court instant, on remplit l'espace qui dans le robinet n'est pas encore rempli, parce que sans cela il reste facilement des bulles d'air dans la partie inférieure de la burette ou dans le robinet ou dans le tube souple (avec les burettes à pince, on courbe par en haut après le remplissage le tube en caoutchouc en le pressant au-dessus de la pince). Après s'en être servi, on vide la burette, on la lave et on la remplit à nouveau avec de l'eau jusqu'au-dessus du trait zéro.

Les burettes qui sont en communication, au moyen d'une sorte de siphon, avec le vase contenant la solution filtrée, sont autant que possible vidées après qu'on s'en est servi et fermées très imparfaitement avec un bouchon.

Les pipettes sont aussi lavées de la même manière avec une petite quantité de la solution à mesurer. On a soin, lors de ce lavage, de faire arriver le liquide jusqu'au-dessus du trait supérieur, mais non jusqu'à l'ouverture supérieure de la pipette, et on évacue le liquide par l'orifice inférieur de celle-ci.

Dans des cas ne se présentant que rarement, les burettes ou les pipettes doivent être absolument sèches; on les lave alors, les premières après avoir dégraissé le robinet, avec de l'alcool et de l'éther, en procédant comme il a été déjà dit, et à l'aide d'une pompe, reliée au robinet ou à la pointe du tube d'écoulement, on fait passer à travers l'instrument un courant d'air énergique jusqu'à ce que l'éther soit complètement volatilisé. Le robinet est ensuite, si c'est nécessaire, de nouveau graissé et maintenant la burette ou la pipette est remplie avec la solution.

II. — Travail avec les vases mesureurs.

La lecture du niveau du liquide dans les vases gradués exige une grande attention. Tout d'abord, il faut, après le remplissage avec la solution ou l'écoulement de celle-ci, attendre pendant un temps tout à fait déterminé et toujours le même avant d'observer le niveau du liquide. Pour les ballons jaugés et les pipettes, un quart de minute est en général suffisant, avec les burettes deux ou trois minutes sont au contraire nécessaires. — Comme les liquides aqueux forment dans les vases mesureurs des surfaces concaves, on observe, avec des liquides transparents, à la lumière transmise, la limite inférieure du ménisque

dans sa coïncidence avec la marque, en plaçant l'œil dans le même plan horizontal. La lecture est beaucoup facilitée, lorsque, comme cela a lieu pour les ballons jaugés, et maintenant aussi pour les burettes, à certains intervalles, la marque fait le tour du vase ; on doit alors placer l'œil à une hauteur telle que le cercle ait l'apparence d'une ligne, qui soit exactement tangente au ménisque. Le point le plus bas du ménisque doit alors toucher à peu près un tiers apparent de la périphérie de la marque faisant le tour du vase. Dans ce cas, l'œil de l'observateur et le bord du ménisque doivent se trouver dans un plan horizontal. Si alors ce dernier ne couvre pas la marque gravée, les fractions du dixième de centimètre cube doivent être évaluées.

On cherche à se rendre plus facile la lecture du niveau du liquide en ombrant le ménisque au moyen d'une feuille de papier noir placée derrière la burette, à quelques millimètres au-dessus du point le plus bas de la surface liquide. Mais il est beaucoup plus rationnel de garder ses mains libres pour d'autres travaux et par un exercice répété d'habituer son œil à l'opération, pour laquelle on acquiert ainsi avec le temps une grande sûreté. Les flotteurs d'ERDMANN, qui sont fréquemment employés, ne sont pas absolument indispensables pour arriver à l'exactitude nécessaire pour les travaux analytiques.

Avec les liquides offrant une coloration intense, par exemple, le permanganate de potassium, on lit naturellement la limite supérieure du liquide à la lumière *réfléchie*, et la lecture est beaucoup facilitée, si l'on place la burette devant un fond blanc.

Pour le *travail avec les burettes*, il est de règle de ne pas employer d'entonnoir lors de leur remplissage, de les tenir bien verticalement au début du travail, puis de faire affleurer le liquide au trait zéro, de diriger avec précaution le jet du liquide sortant de la burette, éventuellement en le faisant couler sur la paroi du vase ou le long d'une baguette de verre, enfin de ne pas faire descendre profondément le robinet de la burette dans le vase placé au-dessous, et avec des solutions chaudes de ne pas l'y faire pénétrer du tout.

Si l'on veut remplir avec la dissolution les *pipettes à volume constant* par aspiration avec la bouche, on prend dans la main gauche le vase où se trouve la dissolution, puis, après avoir humecté le bout du doigt indicateur de la main droite, avec le pouce et les trois autres doigts de la même main, on saisit la pipette par le tube supérieur, de façon que la marque demeure parfaitement visible, on introduit alors aussi peu que possible la pointe de la pipette dans le liquide, en tenant le vase à la hauteur convenable, et avec la bouche on aspire tranquil-

lement et lentement jusqu'au-dessus de la marque, en ayant soin de remonter le vase au fur et à mesure du remplissage. Maintenant, avec le doigt indicateur on ferme l'orifice supérieur de la pipette, on retire celle-ci du liquide en abaissant le vase, puis, tenant toujours la pointe de la pipette au-dessus du liquide contenu dans le vase, on élève la pipette à une hauteur telle que la marque puisse être exactement visée, et, soulevant le doigt avec précaution, on laisse écouler goutte à goutte de la solution, de façon que le ménisque arrive à se trouver sur la marque.

Maintenant, après avoir essuyé sur la paroi du vase la goutte de solution qui pouvait encore adhérer à la surface externe du tube de la pipette, on transporte celle-ci au-dessus du vase dans lequel son contenu doit être vidé. Dans ce but, on appuie la pointe de la pipette sur la paroi du vase, on soulève le doigt et alors, sans souffler, on laisse couler la solution le long de la paroi, jusqu'à ce que cela n'ait plus lieu spontanément. On souffle alors doucement, la pointe de la pipette étant toujours appliquée sur la paroi et on l'essuie sur celle-ci. Ce qui reste dans et sur la pipette représente le volume de liquide qui y est contenu en plus du volume écoulé. Après le lavage à l'eau, les pipettes sont prêtes pour être employées aux opérations suivantes.

Avec les pipettes à volume variable (pipettes graduées), on procède de la même manière, mais pour les vider on suit les indications données pour les burettes.

Si l'on doit remplir les pipettes avec des solutions contenant des gaz s'en dégageant facilement (hydrogène sulfuré, chlore, brome, acides fumants), on n'aspire pas le liquide, mais on les y refoule par la pointe. A cet effet, la solution est versée dans un flacon qui peut être fermé au moyen d'un bouchon percé de deux trous. Par l'un des trous, on introduit la pipette dans la solution jusqu'à une profondeur suffisante, tandis que par l'autre trou on met l'intérieur du flacon en communication avec un petit ballon en caoutchouc. En pressant ce dernier, on fait monter la solution jusqu'au-dessus de la marque, on ferme alors la pipette, on la retire du flacon et l'on opère ensuite comme on l'a dit plus haut.

Pour prendre des acides très fumants, on emploie aussi des pipettes à robinet construites spécialement pour cet usage (voy. *Méthodes acidimétriques*, Exemple 2).

III. — Concentration des liquides employés pour l'analyse volumétrique ; système d'analyse volumétrique ; préparation des solutions normales.

Concentration des dissolutions. — On peut, à vrai dire, effectuer des opérations d'analyse volumétrique avec des solutions de concentration quelconque ; mais des considérations pratiques assignent à cette concentration une certaine limite, comme le montre l'exemple suivant.

Admettons que l'acide sulfurique libre contenu dans une solution doive être dosé par la méthode volumétrique. C'est ce que l'on peut faire en ayant recours à la réaction $\text{H}^2\text{SO}^4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}^2\text{SO}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$, c'est-à-dire avec une lessive de soude, dont la teneur est connue et en s'aidant d'un indicateur.

Comme, d'après cette équation, on sait que 80,12 parties en poids de NaOH correspondent à 98,08 parties en poids de H^2SO^4 , chaque centimètre cube d'une lessive de soude contenant dans un litre a gr. NaOH indique $\frac{98,08}{80,12} \times \frac{a}{1000}$ gr. d'acide sulfurique.

Nous admettrons maintenant qu'il y a dans la solution à analyser 0,4904 gr. H^2SO^4 et que nous nous servons d'une lessive de soude qui contient par litre 80,12 gr. NaOH. Chaque centimètre cube de lessive de soude indiquerait alors $\frac{98,08 \times 80,12}{80,12 \times 1000} = 0,09808$ gr. H^2SO^4 , on devrait donc employer en tout pour la neutralisation $\frac{0,4904}{0,09808} = 5$ cm³ de solution de soude. Si au contraire on avait employé une lessive de soude ne contenant par litre que 4,006 gr. NaOH, chaque centimètre cube de cette lessive correspondrait à $\frac{98,08 \times 4,006}{80,12 \times 1000} = 0,004904$ gr. H^2SO^4 ; il faudrait donc alors pour produire la neutralisation $\frac{0,4904}{0,004904} = 100$ cm³ de lessive de soude ; la lessive employée est donc vingt fois plus étendue que la première.

Maintenant, lors de la lecture du niveau dans les burettes, on peut avec la graduation usitée en dixièmes de centimètre cube commettre facilement une erreur $\pm 0,02$ cm³. En se servant de la lessive de soude concentrée, cela signifierait que $0,02 \times 0,09808$ gr. NaOH auraient été employés en trop ou en trop peu, c'est-à-dire que l'on aurait trouvé en plus ou en moins $0,02 \times 0,09808$ gr. = 0,0019616 gr. H^2SO^4 , ce qui rapporté à la substance employée (d'après la proportion 0,4904 : 0,0019616 = 100 : x) ferait une erreur de $\pm 0,4$ p. 100. En se servant de la lessive de soude plus étendue, les 0,02 cm³ ne donneraient lieu au con-

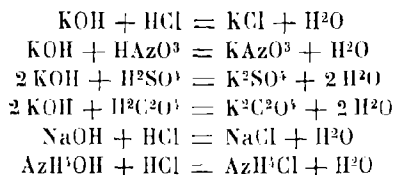
traire qu'à une erreur vingt fois plus petite, c'est-à-dire égale à $\pm 0,02$ p. 100 de la substance employée.

Par conséquent, plus le liquide dont on sert pour l'analyse est concentré, plus doit être grande l'erreur impossible à éviter, mais elle est d'autant plus petite que le volume de liquide consommé est plus grand. Toutefois, ce volume ne doit pas être trop grand, parce qu'il faut éviter autant que possible d'employer lors d'un dosage plus que le contenu d'une burette, qui s'élève en général à 50 centimètres cubes ; autrement plus de deux lectures sont nécessaires, ce qui accroît encore l'erreur inévitable.

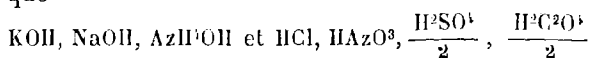
On doit donc lors de la préparation du liquide nécessaire pour l'analyse, c'est-à-dire de la *solution* ou *liqueur titrée*, choisir la concentration de cette dernière, en se basant sur les indications qui viennent d'être données ; cette concentration pourrait varier dans certaines limites, et l'on emploierait alors des *liqueurs titrées* dites *empiriques*, s'il n'était pas préférable de se baser pour le choix de la concentration sur un système parfaitement déterminé.

Système d'analyse volumétrique. Solutions normales. — Dans un grand nombre d'opérations de l'analyse volumétrique, on se sert non pas d'une solution, mais de plusieurs, de deux généralement, solutions ayant une richesse déterminée et agissant chimiquement l'une sur l'autre, et pour connaître le résultat on est forcé de transformer l'un dans l'autre par le calcul les volumes de liquide employés. Mais cela est beaucoup facilité ou devient même tout à fait inutile, si des volumes égaux des solutions suffisent exactement pour accomplir une réaction déterminée (neutralisation, oxydation, etc.), et la façon la plus commode d'arriver à ce résultat consiste à choisir les concentrations telles que les poids des différentes substances soient dans la proportion de leurs poids équivalents.

Supposons qu'il s'agisse, par exemple, de la préparation d'acides et de bases *titrés*. Les équations :



montrent que



représentent des quantités équivalentes de ces bases et de ces acides, c'est-à-dire des quantités qui se neutralisent mutuellement ou neutralisent la même quantité d'acide ou de base. Elles permettent de reconnaître que si l'on dissout à un seul et même volume, par exemple, à un litre les équivalents correspondants, c'est-à-dire 56,16 gr. KOH, 40,06 gr. NaOH, 17,06 gr. AzH^3 , 34,46 gr. HCl, 63,05 gr. HAzO^3 , 49,04 gr. H^2SO^4 , 45,01 $\text{H}^2\text{C}^2\text{O}^4$, un litre du liquide basique neutralise toujours un litre du liquide acide, par conséquent d'une façon générale des parties égales des solutions se décomposent toujours exactement entre elles.

Naturellement, on pourrait aussi obtenir le même résultat, si l'on n'avait pas étendu à un litre, mais à un autre volume déterminé, qui seulement doit être égal pour tous les poids.

Mais, pour des raisons pratiques, on dissout toujours à un litre la quantité équivalente à un atome d'hydrogène de la substance active, pesée en grammes et on nomme de pareilles solutions solutions normales et la quantité de la substance en question le poids normal.

Les poids normaux des bases et des acides usuels ont été déjà indiqués plus haut. D'après ce qui a été dit, on peut calculer ceux d'autres substances sans la moindre difficulté. Supposons, par exemple, qu'il s'agisse de préparer une solution de chlorure de sodium et une solution d'azotate d'argent, pour utiliser, en vue d'une analyse volumétrique, la réaction $\text{AgAzO}^3 + \text{NaCl} = \text{AgCl} + \text{NaAzO}^3$.

Comme 1 atome Ag et 1 atome Cl sont équivalents à 1 atome H, 107,934 parties en poids d'argent et 35,453 parties en poids de chlore représentent les poids normaux des éléments actifs ; on doit donc dissoudre à un litre 169,97 parties en poids AgAzO^3 et 58,50 parties en poids NaCl, pour obtenir des solutions normales des substances désignées.

Une solution normale de chlorure de baryum contiendra donc 104,17 gr. BaCl^2 ou 122,18 gr. $\text{BaCl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$, parce que 1 atome Ba est équivalent à 2 atomes H : $\frac{\text{BaCl}^2}{2} = \frac{208,34}{2} = 104,17$ gr. BaCl^2 ou $\frac{\text{BaCl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}}{2} = \frac{244,37}{2} = 122,18$ gr. $\text{BaCl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$.

On calcule aussi d'une façon analogue le poids normal des substances qui agissent en cédant ou absorbant de l'oxygène. Le permanganate de potassium (voy. p. 46) en solution acide cède les $\frac{5}{8}$ de sa teneur en oxygène, c'est-à-dire que 2 KMnO^4 perdent 5 O. Comme maintenant 5 O sont équivalents à 10 H, la quantité de permanganate de potassium

équivalente à un atome d'hydrogène est $= \frac{2\text{KMnO}^3}{10} = \frac{2 \times 158,2}{10}$
 $= 31,64$ gr. KMnO^3 . Le trioxyde d'arsenic (acide arsénieux) absorbe
 en solution alcaline 2 atomes d'oxygène; le poids normal est par consé-
 quent $\frac{\text{As}^3\text{O}^3}{4} = \frac{198}{4} = 49,5$ gr. As^3O^3 .

La concentration des solutions normales est, pour les raisons expli-
 quées précédemment (p. 54), généralement trop forte, et c'est pour
 cela que l'on travaille avec des solutions 1/10 normales ou *normales*
décimes.

*Les solutions normales décimes sont des solutions qui contiennent
 par litre 1/10 du poids normal de la substance active.* Naturellement,
 avec ces solutions, des volumes égaux de liquide se décomposent aussi
 mutuellement.

Mais l'emploi des solutions normales présente encore un autre avan-
 tage : *Si pour l'analyse on pèse en grammes 1/100 du poids normal de
 la substance à essayer, le nombre des centimètres cubes employés pour
 la production de la réaction indique directement la teneur pour 100
 de l'objet soumis à l'analyse.*

Un exemple fera mieux comprendre ce qui précède : 1 litre d'acide sul-
 furique normal décime contient 4,904 gr. H^2SO^3 et correspond ($\text{H}^2\text{SO}^3 +$
 $\text{Na}^2\text{CO}^3 = \text{Na}^2\text{SO}^3 + \text{H}^2\text{O} + \text{CO}^2$) à 5,305 gr. Na^2CO^3 ; chaque centimètre
 cube indique 5,305 mgr. Na^2CO^3 . Si, par conséquent, on pesait 0,5305 gr.
 (c'est-à-dire la centième partie du poids normal) de carbonate de
 sodium pur, on emploierait exactement 100 centimètres cubes d'acide
 sulfurique normal décime pour sa transformation. Si, par exemple, d'un
 carbonate de sodium impur, contenant de l'eau, on pèse également
 0,5305 gr., une quantité moindre d'acide devrait suffire pour la neu-
 tralisation; 72,3 cm³, par exemple, peuvent être nécessaires pour cela;
 alors, ces centimètres cubes correspondent à $72,3 \times 0,005305$ gr. Na^2CO^3 ,
 c'est-à-dire que $\frac{72,3 \times 0,005305 \times 100}{0,5305}$, par conséquent 72,3 p. 100
 Na^2CO^3 sont contenus dans la substance analysée.

Préparation des solutions normales. — Comme la plupart des
 corps qui sont employés pour la préparation des solutions normales,
 ont des propriétés qui rendent difficile ou impossible la pesée tout à
 fait exacte d'une quantité déterminée de ces corps, on ne peut pas, en
 général, préparer les solutions normales en pesant exactement la quan-
 tité nécessaire et la dissolvant ensuite avec une quantité d'eau suffi-
 sante pour former le volume d'un litre. C'est pour cela que l'on pèse une
 plus grande quantité; on détermine ensuite exactement, le plus souvent

par voie volumétrique, la teneur de la solution en substance active, son litre, et on ajoute ensuite, après l'avoir déterminée par le calcul, la quantité d'eau qui est nécessaire pour amener la solution au titre exact.

Les méthodes de fixation du titre sont naturellement différentes et elles seront décrites dans les différents exemples qui seront donnés ultérieurement ; nous ne décrirons ici que le procédé général. Supposons que l'on ait eu à préparer, par exemple, une solution de soude normale décime, qui doit contenir par litre 4,006 gr. NaOH, on aura pesé dans ce but environ 5 grammes, on aura dissous à un litre et trouvé que la teneur d'un litre en NaOH, le titre, se monte à 4,6 gr. Si 4,6 gr. doivent être contenus dans 1000 centimètres cubes, 4,6 gr. devraient (d'après la proportion $1000 : 4,006 = x : 4,6$) être étendus à $\frac{4,6 \times 1000}{4,006}$ c'est-à-dire à 1148,3 cm³, pour obtenir une solution possédant la concentration désirée. Il faudra donc aux 1000 centimètres cubes primitifs ajouter encore 148,3 cm³ d'eau pour obtenir une solution de soude normale décime. Mais pour déterminer le titre, on a employé une certaine quantité, 50 centimètres cubes, par exemple, des 1000 centimètres cubes primitifs. On n'a donc plus que 950 centimètres cubes de la solution concentrée et (d'après la proportion $1000 : 148,3 = 950 : x$) il faut, par suite, ajouter à la quantité qui reste de la solution seulement 140,9 cm³ d'eau.

Si l'on désigne par a le titre désiré, par b le titre trouvé, [$b > a$] si R est ce qui reste encore de la solution et x la quantité cherchée de l'eau à ajouter, on a alors $x = R \cdot \frac{b - a}{a}$.

Le procédé pratique à employer pour ce travail est le suivant : Avec le ballon d'un litre rempli jusqu'à la marque, on remplit avec précaution jusqu'au-dessus du zéro une burette absolument sèche (par conséquent nettoyée avec de l'alcool et de l'éther ; voy. p. 51), en prenant bien garde de ne rien perdre du liquide ; on place ensuite le ballon sous le robinet de la burette et maintenant on fait couler le liquide dans le ballon jusqu'au zéro de la burette et l'on rebouche le ballon. La burette contient maintenant 50 centimètres cubes de la solution, plus ce qui se trouve dans le robinet jusqu'au trait inférieur. Maintenant, on détermine le titre de la solution d'après une des méthodes dont il sera question et on s'arrangera de façon à employer exactement 50 centimètres cubes de la liqueur. On a alors à étendre avec la quantité d'eau calculée comme précédemment, si l'on peut retourner dans le ballon jaugé la partie du liquide qui se trouve au-dessus et dans le robinet. Dans ce but, on laisse d'abord reposer le reste dans la burette, on y

reverse ensuite un volume d'eau déterminé, par exemple 10 ou 20 centimètres cubes suivant le besoin, on fait écouler dans le ballon jaugé le contenu de la burette jusqu'au trait inférieur et on recommence ainsi jusqu'à ce que l'on ait ajouté dans le ballon la quantité d'eau calculée. Alors seulement on laisse écouler entièrement le liquide de la burette, puis on vide le robinet en exerçant une légère pression avec la paume de la main sur l'orifice de la burette, et maintenant on a dans le ballon le volume nécessaire. Dans l'exemple précédent, on aurait eu à ajouter en tout 140,9 cm³ d'eau, on aurait par conséquent à verser dans la burette d'abord deux fois 50 centimètres cubes, puis 40,9 cm³ et à ne la vider complètement qu'après cela.

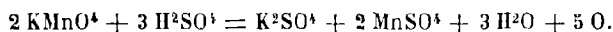
Cette méthode de travail, qui paraît un peu compliquée, mais est cependant très commode et très facile à mettre en pratique, est nécessaire, parce que, comme on l'a dit (voy. p. 48), les ballons sont jaugés par remplissage, et alors en prélevant la solution avec la pipette on prendrait en trop une fraction indéterminable.

Il résulte de ce qui vient d'être dit que le travail avec les solutions normales est extrêmement commode, et principalement lorsqu'on a à effectuer de nombreuses analyses de la même sorte, comme c'est le cas dans l'industrie. L'emploi de solutions normales n'est pas absolument nécessaire. C'est pour cela que l'on se sert fréquemment dans les travaux scientifiques de solutions de titre exactement connu, qui ne sont qu'approximativement normales décimes, surtout lorsque le titre des solutions a de la tendance à se modifier, par exemple, sous l'influence de l'oxygène de l'air ou d'autres circonstances, lorsque, comme on dit, les solutions ne sont pas *fixes de titre*. Nous admettons dans ce qui suit qu'en général ces solutions sont de concentration approximativement normale décime.

B. — Méthodes par oxydation.

1. — Méthode manganométrique.

L'agent oxydant usité dans cette méthode est le *permanganate de potassium*, dont l'emploi dans l'analyse volumétrique repose sur ce fait, que la solution du sel, mélangée avec un acide, exerce une action oxydante énergique, par laquelle dans la plupart des cas l'acide permanganique est réduit en sel manganeux¹ :



¹ Dans certaines conditions, l'acide permanganique est réduit en bioxyde de manganèse (voy. p. 75).

Comme la solution du permanganate de potassium est colorée en rouge très intense, mais que celle d'un sel manganeux, diluée suffisamment avec de l'eau, est incolore, on peut, comme il a été déjà expliqué page 46, reconnaître la fin de la réaction à une coloration rosée persistante du liquide soumis au titrage.

Préparation de la solution de permanganate de potassium. — Une solution normale décimale de permanganate de potassium doit contenir par litre 3,164 gr. KMnO_4 , qui cèdent 0,8 gr. d'oxygène (voy. p. 56). Comme on l'a déjà fait remarquer précédemment (p. 59), on ne cherche pas à préparer une solution exactement normale décimale.

Le permanganate doit être pur, avant tout être exempt de chlorate. Pour rechercher s'il renferme du chlore, on met quelques cristaux solides dans un creuset en porcelaine avec de petits fragments de paraffine et l'on chauffe doucement jusqu'à ce que la paraffine s'enflamme et brûle. Le permanganate et le chlorate se décomposent en donnant lieu à une vive réaction. On épuise avec de l'eau le produit de la réaction, on acidifie avec de l'acide azotique et avec l'azotate d'argent on constate la présence du chlorure formé par oxydation aux dépens du chlorate.

On prépare la solution de la manière suivante : 3,20 à 3,25 gr. du sel sont versés dans un entonnoir placé sur le ballon d'un litre et bouché avec un peu de laine de verre, et on les dissout peu à peu avec de petites quantités d'eau bouillie à 80° environ, opération qui est ainsi achevée très rapidement. Après refroidissement, on étend jusqu'à la marque avec de l'eau bouillie dans le vide et refroidie, on bouche et agite avec soin en faisant tourner le ballon.

La solution est *conservée* dans des flacons en verre foncé avec bouchon de verre, qui sont placés dans un local à l'abri de la lumière solaire directe. Il ne faut s'en servir qu'après l'avoir abandonnée à elle-même pendant dix jours environ, parce que pendant ce temps les substances organiques et autres matières qui peuvent se trouver dans l'eau distillée sont détruites par l'action oxydante du permanganate et qu'alors seulement le titre de la solution demeure fixe.

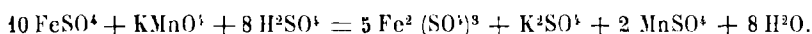
On titre avec des burettes à robinet de verre et on fait la lecture à la lumière réfléchie (voy. p. 52). Le titre de la solution n'étant pas absolument invariable, il est nécessaire de le contrôler de temps en temps (voy. p. 59), mais si les solutions sont bien préparées et conservées dans de bonnes conditions, il reste inaltéré pendant des mois.

Que l'on veuille préparer ou non une solution normale décimale, la

fixation du titre doit en tout cas être effectuée, c'est-à-dire que l'on doit déterminer exactement la teneur de la solution en permanganate de potassium, ou, comme on dit, en oxygène disponible, et non pas le calculer d'après la quantité de KMnO_3 pesée.

1. — FIXATION DU TITRE DE LA SOLUTION DE PERMANGANATE DE POTASSIUM

a) *Avec le fer pur.* — Si l'on dissout du fer pur à l'abri du contact de l'air dans de l'acide sulfurique étendu, il se forme du sulfate ferreux, qui est oxydé par le permanganate dans le sens de l'équation



Comme fer, on emploie une préparation chimiquement pure, que l'on obtient de la manière suivante : On prépare d'abord avec du protochlorure de fer et de l'acide oxalique pur¹ de l'oxalate ferreux, que, par calcination au contact de l'air on transforme en oxyde ferrique, et on réduit celui-ci dans l'hydrogène pur. Mais, comme il est difficile d'obtenir de l'oxyde ferrique pur, on emploie fréquemment du fil de fer à fleurs, qui peut contenir 0,1-0,4 p. 100 de carbone (ainsi que des traces d'autres substances, comme Si, S, P, Mn). Il est convenable que son titre réel ait été déterminé une fois pour toutes avec une grande quantité² (voy. Chap. VI) et on en tient compte pour la quantité pesée.

Du fer pur il convient de peser 0,2 gr., que du vase où a été effectuée la pesée on fait tomber dans un ballon d'ERLENMEYER sec. Le fil de fer, après avoir été décapé avec de l'émeri fin ou du sable de mer, est à l'aide de ciseaux coupé en plusieurs morceaux, pesant chacun également 0,2 gr. environ ; il est porté directement sur la balance, où il est aussi exactement pesé et introduit dans le ballon d'ERLENMEYER. Maintenant, on tient ce dernier un peu incliné, de façon que la poudre ou le fil reste suspendu au côté le plus haut du fond ; on met dans le point le plus bas une pleine petite cuiller de bicarbonate de sodium, puis sur ce dernier, on verse avec précaution, de façon à ne pas toucher le fer, environ 50 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu (H_2SO_4 1 partie, H_2O 5 parties) et dès que l'acide carbonique se dégage vivement³, on

¹ Voyez page 65 pour la préparation de cet acide.

² Ce titre sera toujours indiqué au commençant, parce qu'il n'est pas encore en état d'effectuer lui-même la détermination.

³ Cela a pour but de déplacer aussi complètement que possible l'air contenu dans le vase et d'éviter ainsi l'action oxydante de l'oxygène sur le sel ferreux formé.

met le fer en contact avec l'acide en inclinant le ballon. On ferme ensuite celui-ci immédiatement au moyen d'un bouchon percé d'un trou, dans lequel est fixé un tube de verre étiré en une pointe fine.

En chauffant doucement et à la fin en portant le liquide à l'ébullition, on produit en un temps relativement court la dissolution du fer ; on laisse refroidir à 40° environ, on lave le bouchon et la paroi du ballon avec de l'eau distillée et l'on porte immédiatement ce dernier sous la burette à permanganate, tenue toute prête et amenée au zéro.

Pour effectuer le *titrage*, on laisse couler goutte à goutte le permanganate dans le ballon placé au-dessus d'une surface blanche et en ayant soin de lui donner un léger mouvement de rotation. Le robinet de la burette ne doit pas pénétrer dans le ballon. Au commencement, la décoloration est rapide, plus tard elle est plus lente, la coloration jaunâtre des sels ferriques devient de plus en plus apparente, jusqu'à ce que, finalement, l'addition d'une goutte lui fasse prendre une teinte rouge, qui se répand dans tout le liquide. On note alors le niveau de la burette (voy. p. 52).

L'opération doit être répétée avec deux autres échantillons, qu'il est convenable d'avoir préparé à l'avance et en même temps. Pour cette raison, le premier essai ne doit être considéré que comme un essai préliminaire, que l'on effectue en ajoutant le permanganate par demi-centimètre cube ; lors du second essai, on titre ensuite exactement à moins d'un demi-centimètre cube près.

Avec des solutions approximativement normales décimes de permanganate de potassium, on emploiera pour 0,2 gr. de fer environ 35-36 centimètres cubes de la solution.

Si pendant que le permanganate coule dans le liquide il se produit une coloration brune ou même un précipité d'oxydes supérieurs du manganèse, cela est dû à l'action du permanganate sur le sulfate manganoux formé, action qui se fait sentir lorsqu'on a ajouté trop peu d'acide sulfurique libre. On parvient souvent à clarifier la solution, en y ajoutant rapidement, dès la première apparition de la coloration brune, de l'acide sulfurique dilué. On peut alors continuer l'expérience. Mais si on ne réussit pas à obtenir un liquide clair, il faut rejeter la solution.

Calcul du titre, c'est-à-dire de la teneur de la solution en K^2MnO^3 par litre. — Comme d'après l'équation précédente, 10 Fe ou 558,8 parties en poids correspondent à 2 $KMnO^3$ ou à 316,4 parties en poids, 1 partie de fer indique $\frac{316,4}{558,8} = 0,566$ partie de permanganate de potassium.

Si l'on a pesé a gr. de fer, cette quantité correspond par conséquent à $a \times 0,566$ gr. KMnO_4 . Dans un centimètre cube, il y a donc $\frac{a}{m} \times 0,566$ gr. KMnO_4 . La teneur, le titre, est par suite mille fois plus grande, c'est-à-dire $= 566 \times \frac{a}{m}$ gr. K^2MnO^4 .

Interprétation du résultat. — Les valeurs trouvées dans ces essais ne sont naturellement exactement concordantes que dans des cas extrêmement rares. La *grandeur de la différence permise* entre les différents nombres se déduit dans ce cas — et dans tous les cas analogues — de simples considérations numériques.

ON A			
	Employé :		Trouvé :
Dans l'essai I :	0,2000 gr. de fer pur		35,45 cm ³ KMnO_4
— II :	0,2100 gr. —		37,28 cm ³ —

Ce qui correspond à :

3,1932 gr. KMnO_4 par litre
3,1888 gr. —

On reconnaît immédiatement si la différence de 4,9 mgr. est dans les limites permises résultant des erreurs de lecture ou si elle est due à un travail défectueux, en admettant l'un des résultats comme exact et calculant l'autre d'après lui. Si nous admettions I comme exact, le calcul nous donnerait pour la consommation de KMnO_4 dans le second essai 37,22 cm³ (d'après la proportion 0,20 : 35,45 = 0,21 : x). Il y aurait donc une différence de 0,06 cm³, qui serait trop grande, parce que si, ce qui ne peut guère arriver, les erreurs commises lors des lectures s'ajoutaient, la différence ne pourrait s'élever qu'à 0,04 cm³ (voy. p. 55).

Un pareil résultat doit donc être rejeté jusqu'à ce que une ou deux autres expériences aient conduit à des nombres parfaitement ou suffisamment concordants entre les valeurs trouvées. Si, par exemple, dans un troisième essai (III), on avait employé pour 0,2100 Fe 37,24 cm³ KMnO_4 , la différence 0,02 cm³ serait dans les limites d'erreur, on en déduirait le titre 3,1917 gr. KMnO_4 et on devrait admettre comme titre réel la moyenne arithmétique des valeurs I et III, par conséquent $\frac{3,1932 + 3,1917}{2} = 3,1925$ gr. KMnO_4 par litre.

* Dans toutes les fixations de titre on procède d'une façon analogue : c'est pour cela que nous ne donnerons qu'ici des explications détaillées sur la manière d'effectuer le calcul.

b) *Fixation du titre avec le sulfate ferroso-ammonique*, $\text{Fe}(\text{AzH}^2)(\text{SO}^4)^2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (aussi nommé sel de MOHR, parce que c'est MOHR qui le premier l'a recommandé dans ce but). Au lieu d'employer le fer métallique, on a eu l'idée d'avoir recours, pour la fixation du titre du permanganate, à un sel ferreux et de simplifier ainsi l'opération de la dissolution, mais les sels de protoxyde de fer étant facilement oxydés par l'oxygène atmosphérique on ne peut que difficilement s'en servir pour cet usage. Toutefois, cela est rendu possible par l'emploi du sulfate ferroso-ammonique convenablement préparé.

Pour préparer ce sel, on ajoute à une solution de sulfate ferreux pur saturée à chaud et mélangée d'acide sulfurique étendu la quantité calculée de sulfate d'ammonium en solution aqueuse concentrée et chaude, on filtre et l'on mélange le filtratum encore chaud, en agitant constamment, avec de l'alcool dilué. La poudre fine du sel double qui se précipite, déposée sur une plaque absorbante recouverte d'un filtre lisse, est immédiatement séchée par aspiration à l'aide de la pompe, puis elle est lavée à l'alcool absolu jusqu'à disparition de toute réaction acide et desséchée à l'air à la température ordinaire sur une plaque de verre placée dans un local exempt de poussières, dessiccation qui est prolongée jusqu'à ce qu'un échantillon roule sur une plaque de verre inclinée sans qu'il n'y adhère aucune particule. Le sel ainsi préparé est conservé avec soin dans de petits flacons bouchés à l'émeri, que l'on remplit complètement.

Pour effectuer la fixation du titre, on pèse 6-7 grammes du sel sur un verre de montre de poids connu, on fait tomber la masse dans un entonnoir placé sur un ballon jaugé de 250 centimètres cubes, on lave le verre de montre avec de l'eau froide, que l'on fait tomber dans l'entonnoir et l'on fait tomber le tout dans le ballon jaugé avec 50-60 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué (1 : 5). Après dissolution complète, on étend jusqu'à la marque, avec une pipette on prélève 50 centimètres cubes du liquide (voy. p. 52) et on titre comme il est indiqué plus haut (p. 62), jusqu'à ce qu'on ait obtenu des valeurs suffisamment concordantes. Le premier essai sert d'essai préliminaire¹.

Ce mode de travail — travail avec ballons jaugés et pipettes à volume constant, par conséquent *essai d'une partie aliquote de la substance pesée* — a pour but d'épargner des pesées répétées et comme dans ce

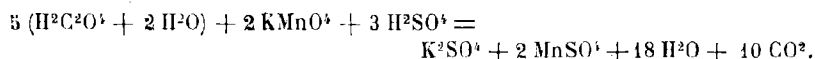
¹ Il ne faut pas oublier que dans le ballon de 250 centimètres cubes jaugé *par remplissage*, on ne peut, avec la pipette de 50 centimètres cubes jaugée *par écoulement*, prendre que quatre échantillons de 50 centimètres cubes.

cas il mérite aussi d'être tout à fait recommandé dans beaucoup d'autres opérations de l'analyse quantitative.

Calcul du titre. — Une molécule du $\text{Fe}(\text{AzH}^2)(\text{SO}^4)^2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (= 392,23) contient un atome Fe (= 55,88); le sel renferme, par conséquent, 14,25 p. 100 Fe. Si l'on a pesé a gr., ces a gr. correspondent donc à $a \times 0,1425$ gr. Fe. Comme cette quantité a été étendue à 250 centimètres cubes et qu'on n'en a employé que 50 centimètres cubes, on a à tenir compte de la cinquième partie, c'est-à-dire de $\frac{a \times 0,1425}{5}$ gr. Fe, qui correspondent aux centimètres cubes de KMnO^4 employés.

Le calcul du titre est maintenant achevé comme il a été indiqué précédemment en a .

c) Fixation du titre avec l'acide oxalique, $\text{H}^2\text{C}^2\text{O}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$. — Le permanganate de potassium est, en solution acide, réduit par l'acide oxalique en sel manganoux (voy. p. 46) :



Comme le sulfate de potassium qui se produit dans cette réaction est incolore et que le sulfate manganoux est également dépourvu de coloration en solution étendue, le point final de la réaction peut être reconnu à l'apparition de la coloration rouge de la solution.

L'acide oxalique employé pour la fixation du titre doit être absolument pur et sec. Pour obtenir de l'acide oxalique *pur*, on fait recristalliser plusieurs fois la préparation du commerce, en troublant la cristallisation, dans de l'acide chlorhydrique dilué à 6 p. 100, faisant encore recristalliser dans l'eau pure et séchant les cristaux sur une plaque de verre dans un local exempt de poussières.

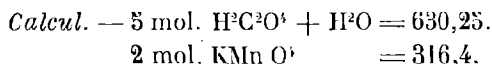
Fixation du titre. — 1,2-1,3 gr. de l'acide¹ sont dissous de la façon décrite pour le sulfate ferroso-ammonique dans un ballon jaugé de 250 centimètres cubes, qui est rempli jusqu'à la marque une fois la dissolution achevée, et 50 centimètres cubes sont mélangés dans le ballon d'ERLENMEYER avec 50 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu (1 : 5) et chauffés à 40-50°.

Au début de l'addition du permanganate de potassium, sa décoloration a lieu lentement et elle devient ensuite plus rapide; de l'acide car-

¹ Si l'acide oxalique n'était pas tout à fait sec, le titre trouvé pour le permanganate est trop élevé, parce le volume consommé de liqueur titrée est plus petit qu'il ne le serait si l'on avait pesé de l'acide oxalique pur. La même chose peut se présenter pour d'autres fixations de titres.

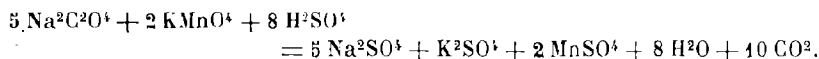
bonique se dégage en produisant un pétilllement, et lorsque la réaction est terminée, la solution jusqu'ici incolore devient rouge instantanément.

Lorsqu'on a à effectuer de nombreuses fixations de titre, on prépare aussi une solution d'acide oxalique approximativement normale décime, on en détermine le titre exact par voie alcalimétrique (voy. E, dans ce chapitre) et avec des volumes exactement mesurés de la solution on détermine le titre du permanganate.



Une partie d'acide oxalique correspond par conséquent à 0,502 part. KMnO^4 . Le reste du calcul est effectué d'après *a* et *b*.

d) *Fixation du titre avec l'oxalate de sodium*, $\text{Na}^2\text{C}^2\text{O}^4$. — On pèse également 1,2-1,3 gr. et l'on procède pour le reste comme il est indiqué en *c*.



D'après cette équation, 670,5 parties en poids d'oxalate correspondent à 316,4 parties en poids de permanganate, par conséquent 1 partie en poids $\text{Na}^2\text{C}^2\text{O}^4 = 0,4719$ parties en poids KMnO^4 .

Pour le calcul, voyez les exemples précédents.

e) *Fixation du titre d'après le procédé iodométrique* (voy. p. 91 et 95).

f) *Fixation du titre par la méthode gazométrique* (voy. Ch. III).

2. — APPLICATIONS

A. — MÉTHODES DIRECTES

1. — Dosage du fer.

A. — Généralités.

Lors du titrage du fer avec le permanganate de potassium, le fer doit naturellement se trouver en solution à l'état de sel ferreux. La solution ne doit contenir aucune autre substance qui puisse être oxydée par le permanganate. La présence de l'acide chlorhydrique doit aussi être évitée autant que possible, d'abord parce qu'une solution de chlorure ferreux est beaucoup plus sensible à l'oxygène de l'air qu'une dissolution de sulfate ferreux et en outre parce que l'acide chlorhydrique, même très dilué, décompose lui-même le permanganate de potassium

en présence de sels ferreux. La dissolution ne doit pas non plus renfermer d'acide azotique, parce que, lors de la réduction qui va être décrite, il se transforme en acide azoteux et celui-ci est également oxydé par le permanganate (voy. p. 72).

Maintenant, comme la solution à essayer contient fréquemment du fer à l'état de sel ferrique, il faut d'abord, en pareil cas, effectuer la *réduction de la combinaison ferrique en combinaison ferreuse*.

On peut se servir dans ce but de différentes méthodes :

1° *Réduction par l'hydrogène naissant*. — Dans un ballon d'ERLENMEYER, on chauffe à 60-80° la solution pas trop étendue et légèrement acidifiée par l'acide sulfurique. A l'aide d'un fil de platine, on suspend dans le liquide un morceau de zinc amalgamé pur, entouré d'une toile de fil de platine à mailles étroites, on ferme avec un bouchon muni d'un tube de verre étiré en une pointe fine et l'on chauffe, sans porter à l'ébullition, à 60-80°. On continue le chauffage jusqu'à ce que la réduction soit achevée, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'une goutte de la solution, prélevée à l'aide d'une baguette de verre pointue, mise en contact avec une goutte de solution de sulfocyanure de potassium déposée sur une plaque de porcelaine, ne produise pas de coloration rouge ou ne donne qu'une coloration à peine appréciable. Pour la réduction de 0,5 gr. d'oxyde ferrique il faut de trois à quatre heures; lorsqu'elle est terminée, on retire le zinc, on le lave à l'aide de la fiole à jet et on titre immédiatement.

2° *Réduction par l'acide sulfureux*. — La solution de fer obtenue comme précédemment et presque complètement neutralisée par le carbonate de sodium, si elle contient beaucoup d'acide, est étendue avec de l'eau (à 400 centimètres cubes environ avec 0,5 gr. Fe^2O^3) dans un grand ballon et mélangée avec une solution aqueuse d'acide sulfureux fraîchement préparée; en présence d'une quantité pas trop faible de sel ferrique, la solution se colore alors en brun rouge (formation de sulfite ferrique), pour devenir ensuite presque incolore (formation de sulfate ferreux). Maintenant, on chauffe peu à peu à l'ébullition et lorsque celle-ci est atteinte (au bout de vingt minutes environ), on continue de faire bouillir vivement pendant longtemps, afin d'éliminer l'excès d'acide sulfureux, dont on est sûr qu'il n'existe plus de traces au bout d'une demi-heure.

3° *Réduction par l'hydrogène sulfuré*. — On opère d'après le procédé indiqué en 2 avec une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré fraîche-

ment préparée et on reconnaît que l'élimination de l'hydrogène sulfuré est complète au moyen d'une bande de papier d'acétate de plomb humide, maintenue au-dessus de l'orifice du ballon. Le soufre qui se sépare, s'il est pur, c'est-à-dire si la solution ne contenait pas de métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré, n'exerce aucune influence fâcheuse sur le résultat, c'est-à-dire qu'il n'est pas oxydé par le permanganate.

Influence de l'acide chlorhydrique sur le titrage et son élimination. — Bien que des solutions étendues d'acide chlorhydrique et de permanganate ne se décomposent pas avec dégagement de chlore, lors du titrage de sels ferreux en présence de cet acide, il se forme cependant du chlore, ce qui en tout cas doit être attribué à une action catalytique, parce que l'acide oxalique peut être titré avec une grande précision en présence d'acide chlorhydrique par le permanganate de potassium. Si le chlore produit agissait sur le sel ferreux encore présent en donnant lieu à la formation d'un sel ferrique, l'exactitude du résultat ne serait pas influencée. Mais ce n'est pas le cas : il se dégage à l'état de gaz, reconnaissable à son odeur. C'est pour cela que la présence d'acide chlorhydrique dans la solution à titrer doit autant que possible être évitée.

Si cela n'est pas possible ou si on ne peut pas l'éliminer complètement, son influence nuisible peut être annihilée par les moyens suivants :

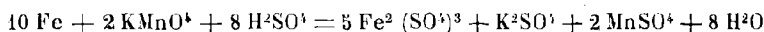
1. On mélange la solution froide du sel ferrique avec du carbonate de potassium, jusqu'à ce qu'il se forme un léger précipité persistant, on ajoute 10 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué (1 : 5) et environ 100 centimètres cubes d'une solution de sulfate de potassium saturé à froid et maintenant on réduit d'après l'une des méthodes indiquées précédemment. Au liquide versé dans un gobelet de verre et refroidi par immersion de ce dernier dans de l'eau froide, on ajoute la solution de 3 grammes de fluorure de potassium et 10 centimètres cubes de l'acide sulfurique dilué, et ensuite on titre avec le permanganate.

2. A la solution à titrer, préalablement réduite si c'est nécessaire, on ajoute 20 centimètres cubes d'une solution de sulfate manganoux exempt de fer et contenant par litre 200 grammes de sel cristallisé, et l'on titre comme il a été déjà dit. On peut aussi dans le même but employer une solution renfermant par litre 67 grammes de sulfate manganoux cristallisé, 138 centimètres cubes H^3PO^3 à 1,7 de densité, 130 centimètres cubes de H^2SO^3 concentré (1,82) et la quantité d'eau

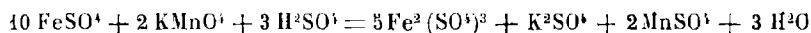
suffisante pour former le volume d'un litre; de cette solution, on ajoute 6-8 centimètres cubes au liquide à titrer.

Dissolution de la substance à analyser. — Si la substance à analyser n'est pas une combinaison de fer soluble dans l'eau pouvant être mise en solution comme il est dit à la page 64, avec addition d'acide sulfurique dilué, elle doit être dissoute dans un acide. Avec le fer métallique ou les alliages du fer, on procède d'après les indications données à la page 61, en se servant d'acide sulfurique. On cherche à dissoudre les minerais de fer dans l'acide sulfurique étendu, que l'on remplace, si cela n'est pas possible, par l'acide chlorhydrique. Si ce dernier reste sans action ou n'agit qu'incomplètement, on fond la substance réduite en poudre fine dans un creuset de platine avec trois ou quatre fois son poids de carbonate de potassium et de sodium, on traite la masse fondue par un peu d'eau (voy. Analyse des silicates non décomposables par les acides) et on décompose la masse, si c'est possible, par l'acide sulfurique étendu, ou si on ne peut pas faire autrement, par l'acide chlorhydrique.

Pour l'application des méthodes décrites dans les pages suivantes, il est convenable de calculer immédiatement le titre du caméléon en fer, en oxyde ferreux ou en oxyde ferrique. Si l'on a fixé le titre avec le fer métallique (voy. Méthode *a*), on a directement la première valeur. Dans le cas contraire, il faut, conformément aux équations :



et



effectuer les calculs suivants :

$$316,4 \text{ parties en poids KMnO}^{\text{v}} = 558,8 \text{ parties en poids Fe} =$$

$$718,8 \text{ parties en poids FeO} = 798,8 \text{ parties en poids Fe}^{\text{v}}\text{O}^{\text{v}},$$

par conséquent :

$$1 \text{ partie en poids KMnO}^{\text{v}} = 1,776 \text{ parties en poids Fe} =$$

$$2,272 \text{ parties en poids FeO} = 2,525 \text{ parties en poids Fe}^{\text{v}}\text{O}^{\text{v}}.$$

Si donc 1 litre KMnO^{v} contient *a* gr. KMnO^{v} (déterminés par la fixation du titre), en multipliant les valeurs précédentes par *a*, on trouve le « titre du permanganate pour fer, oxyde ferreux ou oxyde ferrique », comme on a coutume de dire brièvement.

En employant une solution normale décime de permanganate, le titre pour les substances nommées se déduit sans aucun calcul. Si 1 litre KMnO^{v} contient 3,164 gr. du sel, cela correspond par conséquent

à 5,588 gr. Fe, 7,188 gr. FeO et 7,988 gr. Fe²O³. Un centimètre cube indique par suite autant de milligrammes des substances en question. C'est précisément là l'avantage des solutions qui ont été préparées d'après le système expliqué à la page 55. Son emploi est indiqué surtout lorsque de nombreux titrages doivent être effectués en peu de temps, parce qu'alors on s'épargne de longs calculs.

B. — Exemples.

1. Détermination de la teneur totale en fer d'une substance.

S'il s'agit de déterminer uniquement la teneur en *fer* d'une substance insoluble dans l'eau, on la fait entrer en dissolution, si l'essai qualitatif n'a indiqué que des composés ferreux, en se servant d'un acide convenable et usant des précautions indiquées à la page 61.

Si au contraire il y a dans la substance un *composé ferreux* et un *composé ferrique*, on dissout celle-ci sans précautions particulières dans l'acide et on réduit en procédant comme il a été dit précédemment. Dans les deux cas, on titre en opérant comme il est dit plus haut.

La quantité de substance à employer pour l'analyse dépend de sa nature et il est convenable de la choisir telle qu'on ne consomme pas plus de 40 centimètres cubes de KMnO⁴. Si, par exemple, il s'agit d'analyser un fer spathique avec 50 p. 100 environ de fer, il est convenable d'en prendre 0,30-0,40 gr. et d'effectuer la dissolution avec de l'acide sulfurique étendu, après quoi on réduit, si c'est nécessaire, et on effectue le titrage, sans s'occuper du sulfate de calcium et des particules de gangue qui ont pu se séparer.

2. Détermination de la teneur d'une substance en oxyde ferreux.

Si l'on doit déterminer combien un corps contient de fer sous forme de composés ferreux, il faut naturellement empêcher toute oxydation lors de la dissolution de la substance. Pour cette raison, on opère la dissolution comme il a été dit à la page 61, ou dans un ballon où l'on fait arriver un courant d'acide carbonique, ou bien dans un vase muni d'un dispositif empêchant l'air d'arriver au contact de la dissolution. En tout cas, on doit refroidir celle-ci à l'abri du contact de l'air et la titrer aussitôt.

3. Détermination de la teneur d'une substance en oxyde ferrique et oxyde ferreux.

Dans ce cas, on combine les méthodes 1 et 2, en déterminant dans un échantillon de la substance la teneur totale en fer après réduction

et dans un deuxième seulement la teneur en fer sous forme de composés ferreux. La différence des deux valeurs fait connaître la quantité de fer qui se trouve à l'état d'oxyde ferrique.

On pourrait procéder ainsi, par exemple, lors de l'analyse de sulfate ferreux partiellement oxydé ou de fer magnétique (voy. Ch. VI).

II. — Dosage de l'acide oxalique.

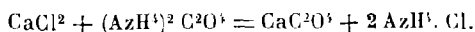
A la page 64, on a déjà expliqué le principe du titrage de l'acide oxalique à l'aide du permanganate de potassium. Dans la pratique, on arrive quelquefois à doser l'acide oxalique dans des solutions aqueuses, dosage qui est effectué sur un volume déterminé de la façon décrite précédemment. Souvent, au contraire, il s'agit de déterminer la teneur en acide oxalique d'oxalates, que ceux-ci soient solubles ou insolubles dans l'eau.

Dans le premier cas, on mélange la solution aqueuse avec de l'acide sulfurique étendu et l'on titre comme il a été indiqué. Dans le second, on décompose le sel avec l'acide sulfurique, même si le métal du sel forme un sulfate insoluble, comme cela arrive, par exemple, avec l'oxalate de calcium et l'oxalate de plomb. Le sulfate qui se forme n'empêche pas, par suite de sa couleur blanche, de reconnaître le point final du titrage.

Dans les deux cas, il est convenable de porter la dissolution à un volume déterminé et d'en titrer une partie aliquote. On se base pour le choix de la quantité à peser de la substance sur cette circonstance que 1 centimètre cube de solution normale décimale de KMnO_3 correspond à 0,004501 gr. d'acide oxalique, que par conséquent 0,1804 gr. d'acide oxalique exigeraient 40 centimètres cubes KMnO_3 . Il est donc convenable de peser 0,9-1 gramme de l'objet à essayer, d'étendre à 150 centimètres cubes et de titrer à chaque fois 50 centimètres cubes.

Détermination de la teneur en métal de solutions salines. — Comme les solutions de différents sels métalliques sont complètement précipitées par l'acide oxalique avec formation d'oxalates alcalins de composition constante, on peut, en supposant cette dernière connue, calculer avec la quantité de l'acide oxalique contenue dans le précipité celle du métal et par conséquent la teneur en sel de la dissolution.

Les solutions de chlorure ou d'azotate de calcium sont décomposées, par exemple, par l'oxalate d'ammonium dans le sens de l'équation :

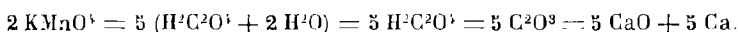


Si l'on filtre l'oxalate, si on le lave jusqu'à complète élimination de l'excès du précipitant, puis si on traite le précipité par l'acide sulfurique et si on titre avec le permanganate de potassium, on peut avec la quantité employée calculer la teneur en calcium de la substance essayée (voy. plus loin).

Naturellement, on peut aussi calculer de la même manière la *teneur en calcium de pierres calcaires*, etc. On dissout ces dernières dans l'acide chlorhydrique, on élimine le fer et l'aluminium par l'ammoniaque (voy. Analyse de la dolomie dans les Chapitres V et VI) et dans le liquide filtré bouillant on précipite le calcium par l'oxalate d'ammonium, après quoi on décompose par l'acide sulfurique le précipité lavé (relativement à l'action du filtre, voy. p. 80), pour titrer avec le permanganate, en procédant comme il a été dit.

Supposons qu'on ait pesé à peu près 0,30-0,40 gr. de dolomie avec 20 p. 100 environ de calcium.

Pour le calcul, on se base sur les relations suivantes :



Par conséquent :

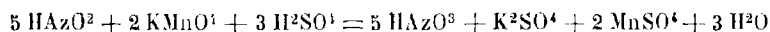
	316,4 parties en poids KMnO^4 correspondent à :	1 partie en poids KMnO^4 correspond à :
$\text{H}^2\text{C}^2\text{O}^3 + 2 \text{H}^2\text{O}$	630,25 parties en poids.	1,992 partie en poids.
$\text{H}^2\text{C}^2\text{O}^3$	430,10 —	1,423 —
C^2O^3	360,00 —	1,138 —
CaO	280,65 —	0,887 —
Ca	200,65 —	0,634 —

Il faut donc ici multiplier par ces valeurs le titre de la solution calculée pour permanganate pour connaître son titre en acide oxalique, oxyde de calcium, etc. Les valeurs inscrites dans la colonne gauche, divisées par 100, indiquent les valeurs correspondant à une solution normale décime de permanganate (voy. p. 69).

III. — Dosage de l'acide azoteux.

Indépendamment des oxydes de nature basique, comme l'oxyde ferreux, on peut, dans des conditions appropriées, doser aussi par titrage au moyen du permanganate ceux qui ont un caractère acide, comme le montre la méthode suivante.

L'acide azoteux est oxydé en solution acide par le permanganate de potassium, d'après l'équation :



et ainsi transformé en acide azotique ; il en est de même des azotites.

Comme les produits qui se forment dans la solution sont incolores, la réaction de l'acide azoteux peut être utilisée pour le dosage volumétrique, lequel exige cependant des précautions spéciales. La méthode est surtout employée pour l'analyse des nitroses.

On introduit l'acide sulfurique nitreux dans une burette avec robinet de verre et on le fait couler dans une solution de permanganate mesurée, mélangée avec cinq fois son volume d'eau et 30-40 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu ; on a soin d'agiter constamment la solution et on arrête l'addition de l'acide nitreux lorsque la décoloration du permanganate est complète. Si au contraire on verse le permanganate dans l'acide, il se dégage AzO.

2 KMnO^4 correspondent à 5 HAzO^2 ou $\frac{5\text{Az}^2\text{O}^3}{2}$, par conséquent :

	316,4 parties en poids KMnO^4 correspondent à :	1 partie en poids KMnO^4 correspond à :
HAzO^2	233,25 parties en poids.	0,7435 parties en poids.
Az^2O^3	190,20 —	0,6011 —

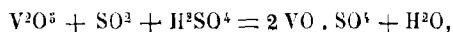
On peut aussi titrer d'une façon analogue par le permanganate d'autres oxacides inférieurs et leurs sels.

IV. — Dosage de l'acide vanadique.

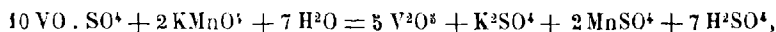
Les combinaisons oxygénées des éléments qui possèdent un caractère acide peuvent être dosées par le permanganate, tout comme le fer à l'état de sel ferrique préalablement réduit (voy. p. 60).

Ainsi, par exemple, le pentoxyde de vanadium, qui fonctionne surtout comme acide et forme des sels avec les bases, peut être converti par réduction en tétr oxyde de vanadium, qui possède un caractère basique ($\text{V}^2\text{O}^5 - \text{O} = \text{V}^2\text{O}^4$) et cette dernière combinaison est réoxydée et convertie en pentoxyde par le permanganate.

Comme réducteur, on emploie l'acide sulfureux. D'après la réaction :



le pentoxyde de vanadium est transformé en sulfate de vanadyle, qui est ensuite réoxydé par le permanganate dans le sens de l'équation



et ainsi converti en pentoxyde de vanadium soluble dans l'acide sulfurique en excès. Le titrage permet, par conséquent, de déterminer, d'après le volume de permanganate consommé, la quantité d'oxygène qui a été enlevée par la réduction au pentoxyde de vanadium et de

calculer avec cette quantité la teneur en pentoxyde de vanadium ou en vanadium.

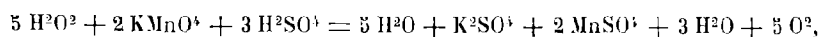
Comme les vanadates en solution fortement sulfurique sont incolores ou n'offrent qu'une coloration jaune très pâle, tandis que les combinaisons du vanadyle sont colorées en bleu intense, ici (voy. p. 46) on ne met pas à profit, pour reconnaître la fin de la réaction, le passage de l'incolore au rouge, mais celui du bleu à l'incolore, puis au rouge, ce qui n'est pas sans présenter certaines difficultés.

Le titrage est effectué de la manière suivante : La solution aqueuse du vanadate est mélangée dans un ballon à fond plat de 1 litre de capacité avec de l'acide sulfurique étendu en excès (jusqu'à ce que la coloration rouge apparaissant au début ait passé au jaune), puis avec une solution aqueuse d'acide sulfureux aussi concentrée que possible, qui fait passer le liquide immédiatement au bleu. On chauffe ensuite à l'ébullition ; lorsque l'odeur d'acide sulfureux a disparu, on fait passer pendant quelques minutes à travers la solution, maintenue en ébullition, un fort courant d'acide carbonique, afin de chasser les dernières traces du réducteur et immédiatement avant le titrage on étend à 700-800 centimètres cubes avec de l'eau à 80°. Pendant l'addition du permanganate, la solution passe par le vert bleu au vert et au jaune pâle, pour prendre finalement la teinte du permanganate. En plaçant sous le ballon une grande capsule en porcelaine, on reconnaît beaucoup mieux la fin de la réaction. Comme $2\text{KMnO}^{\dagger} = 5\text{V}^{\dagger}\text{O}^{\dagger} = 5\text{V}^{\dagger}\text{O}^{\ddagger}$, 316,4 parties en poids KMnO^{\dagger} indiquent 912 parties en poids $\text{V}^{\dagger}\text{O}^{\ddagger}$, ou 1 partie KMnO^{\dagger} indique 2,882 parties $\text{V}^{\dagger}\text{O}^{\ddagger}$.

On peut aussi appliquer le même principe au dosage volumétrique d'autres acides métalliques, comme, par exemple, les trioxydes du tungstène, du molybdène et de l'uranium. Les agents de réduction dont on se sert dans ces cas diffèrent suivant la nature du corps à doser. Ainsi, on emploie entre autres le zinc, le magnésium ou l'hydrogène sulfuré, et dans ces méthodes on fait couler la solution réduite dans un volume connu d'une solution titrée de permanganate et l'on titre le reste non réduit avec le sulfate ferroso-ammonique (voy. p. 76).

V. — Dosage du peroxyde d'hydrogène.

Le permanganate de potassium et le peroxyde d'hydrogène réagissent l'un sur l'autre en présence d'acide sulfurique, dans le sens de l'équation :



par conséquent, en se réduisant réciproquement et dégageant de l'oxygène.

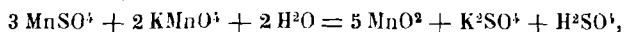
La réaction peut être utilisée pour la détermination volumétrique de la valeur du peroxyde d'hydrogène (et d'autres peroxydes solubles, comme, par exemple, le peroxyde de sodium), ainsi que des percarbonates, et cela en mélangeant un volume mesuré de la solution à essayer avec de l'acide sulfurique dilué et ensuite à froid avec du permanganate jusqu'à coloration rouge. Du peroxyde d'hydrogène du commerce (à 3 p. 100 environ), on prend 1 à 2 centimètres cubes ou on étend 5-10 centimètres cubes avec de l'eau à 250 centimètres cubes et on titre chaque fois 50 centimètres cubes. Comme le titrage est accompagné d'un abondant dégagement de gaz, il doit être effectué dans un ballon d'ERLENMEYER.

2 $\text{KMnO}_3 = 316,4$ parties en poids correspondent à 5 H_2O_2 ou à 170,08 parties en poids ; par conséquent 1 partie $\text{KMnO}_3 = 0,5375$ partie H_2O_2 (voy. Ch. III, A, 1, c).

VI. — Dosage du manganèse dans le ferromanganèse.

Tandis que dans les exemples dont il a été question jusqu'ici 2 molécules KMnO_3 en solution fortement acide cèdent toujours 5 atomes O, elles ne perdent en solution faiblement acide, dans certaines circonstances, que 3 atomes O, l'acide permanganique étant réduit en hydrates du bioxyde de manganèse. Dans le cas de la présence d'un sel manganoux, celui-ci est en même temps oxydé en MnO_3 , en admettant qu'il se trouve dans les solutions à titrer du sulfate du zinc.

Si, par conséquent, on mélange une solution chaude faiblement acide d'un sel manganoux, en présence de sulfate de zinc, avec du permanganate de potassium, il se sépare un hydrate noir du bioxyde de manganèse combiné à du zinc, sous forme de manganate de zinc, et ce n'est qu'après l'oxydation complète de l'oxyde manganoux qu'apparaît dans la solution la couleur rouge du permanganate en excès. La réaction, qui se passe dans le sens de l'équation :



est utilisée pour le dosage du manganèse dans les combinaisons du fer, et elle exige une élimination préalable du fer.

Pour le dosage du fer dans le ferromanganèse, on procède de la manière suivante : La substance est dissoute dans un mélange de 3 volumes de H_2SO_3 étendu (densité 1,13) et 1 volume HAzO_3 (densité 1,4)

et le chauffage est continué jusqu'à complète oxydation du fer. L'acide azotique est éliminé par évaporation et la solution est versée, en lavant le vase où elle a été effectuée, dans un ballon d'un litre ; dans ce dernier, la solution est presque complètement neutralisée avec du carbonate de sodium et mélangée avec de l'oxyde de zinc pur lévigué, et le fer est ainsi précipité. On remplit le ballon jusqu'à la marque, on filtre sur un filtre sec à plis dans un vase sec et on titre avec le permanganate une partie aliquote du filtratum, après addition de deux ou trois gouttes d'acide azotique et en immergeant le vase dans un bain-marie en ébullition. Plus la réaction approche de sa fin, mieux se dépose le précipité, de sorte qu'on peut reconnaître nettement le point final de la réaction — coloration rouge de la solution.

2KMnO_4 (316,4) = 3 Mn (165). 1 partie en poids KMnO_4 correspond par conséquent à 0,5215 partie en poids Mn.

Pour la fixation du titre du permanganate, on emploie 10 centimètres cubes d'une solution aqueuse de 4,5318 gr. MnSO_4 dans un litre, que l'on mélange avec 4 grammes de sulfate de zinc cristallisé exempt de fer et deux ou trois gouttes d'acide azotique à 1,2 de densité et que l'on étend avec de l'eau à 100 centimètres cubes. Avec cette solution, on procède comme il vient d'être indiqué.

B. — MÉTHODES INDIRECTES OU PAR RESTE

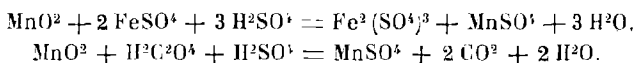
La manière dont se comportent le sulfate ferreux et l'acide oxalique vis-à-vis le permanganate de potassium peut aussi être utilisée de la façon suivante, pour le dosage volumétrique indirect des substances qui exercent une action oxydante sur ces deux corps. On fait réagir une quantité connue et en excès des deux substances oxydables avec une quantité également connue de la substance cédant de l'oxygène et avec le permanganate de potassium on détermine la partie non oxydée du sel ferreux ou de l'acide oxalique (voy. les exemples 1-3).

Des réactions par précipitation avec l'acide oxalique peuvent aussi servir de base à des méthodes volumétriques : On traite le corps à transformer par un excès d'acide oxalique titré et après élimination du précipité, on titre avec le permanganate la portion de l'acide oxalique non combinée, restée dans la dissolution.

De pareilles méthodes sont désignées sous le nom de « méthodes indirectes ou par reste. »

1. — *Bioxyde de manganèse naturel. (Pyrolusite, Braunstein.)*

Si l'on chauffe le bioxyde de manganèse avec du sulfate ferreux ou de l'acide oxalique, en présence d'acide sulfurique étendu, il se produit les réactions suivantes :



Si l'on emploie une quantité connue et en excès du sel ferreux ou d'acide oxalique et si l'on titre avec le permanganate la portion non oxydée du fer ou de l'acide oxalique, la teneur en bioxyde de manganèse de la matière essayée est facile à calculer, puisque 2 atomes Fe ou 1 molécule d'acide oxalique correspondent à 1 molécule de bioxyde de manganèse.

Ces méthodes sont employées pour l'essai du bioxyde de manganèse naturel (appelé aussi simplement *manganèse*) et sont appliquées de la manière suivante :

a) *Avec le sulfate ferroso-ammonique*, $\text{Fe}(\text{AzH}^4)^2(\text{SO}^4)^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. — On pèse 0,4-0,5 gr. du manganèse, réduit en poudre extrêmement fine, dans un ballon d'ERLENMEYER, on ajoute une quantité dix fois plus grande et exactement pesée de sulfate ferroso-ammonique et un peu de bicarbonate de sodium, puis sur le mélange des substances solides on verse 10 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu (1 : 5), on ferme avec le bouchon à soupape et l'on chauffe peu à peu à l'ébullition. Dès que la coloration foncée du manganèse a disparu (des corps blancs qui peuvent se trouver en suspension dans le liquide proviennent de quartz, de sulfate de calcium et de sulfate de baryum et n'apportent aucune perturbation dans le titrage), on laisse refroidir à l'abri du contact de l'air, on ajoute encore 60 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué et alors on titre immédiatement avec le permanganate la quantité du sulfate ferreux non oxydé.

Lorsqu'on a à effectuer un grand nombre de titrages, il convient de préparer une solution sulfurique de sulfate ferreux, d'en déterminer le titre avec le permanganate et d'employer pour l'essai du manganèse des volumes mesurés de cette solution. (Voy. p. 62, 63, 81.)

b) *Avec l'acide oxalique*. — Il vaut mieux ne pas peser une quantité déterminée de l'acide, mais employer un volume déterminé d'une solution d'acide oxalique de richesse connue.

On prépare ces solutions en pesant de l'acide recristallisé pur, $\text{H}^2\text{C}^2\text{O}^4 + 2 \text{ aq.}$, des quantités telles que l'on ait des solutions à peu près normales et normales décimes, c'est-à-dire contenant par litre 63,025 gr. ou 6,3025 gr. d'acide, et avec le permanganate de potassium on détermine leur teneur en $\text{H}^2\text{C}^2\text{O}^4$, en titrant de la solution normale décime 25-40 centimètres cubes, après addition d'acide sulfurique, ou en étendant 25 centimètres cubes de la solution normale d'acide oxalique à 250 centimètres cubes et en soumettant au même titrage 25 centimètres cubes (dans ce dernier cas, le nombre de centimètres cubes employés de KMnO^4 doit naturellement être multiplié par 10).

Lors de la préparation de l'acide oxalique titré, il est convenable d'ajouter une assez grande quantité (environ 200 centimètres cubes) d'acide sulfurique dilué (1 : 5). On rend ainsi beaucoup plus stable le titre de la liqueur.

Pour la *détermination de la teneur en bioxyde de manganèse d'un manganèse*, on pèse 0,4-0,5 gr. de ce dernier, puis dans un ballon d'ERLENMEYER on traite à l'ébullition la quantité pesée par 10-12 centimètres cubes d'acide oxalique normal (ou d'un acide approximativement normal de richesse connue) et 22-30 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué, jusqu'à ce que le résidu offre une couleur claire. On laisse refroidir de quelques degrés et avec le permanganate on titre l'excès de l'acide oxalique.

Il convient d'effectuer la mesure de l'acide oxalique dans une burette, parce qu'il est évident que lorsqu'on se sert de solutions *normales* les erreurs de lecture sont dix fois plus grandes qu'avec des solutions *normales décimes* (voy. p. 54).

Calcul. — Avec la quantité de permanganate employée pour le titrage de l'acide oxalique en excès, on calcule celle du fer ou de l'acide oxalique *non* oxydée par MnO^4 , par conséquent ajoutée en excès (titre, voy. p. 69 et 73). Si l'on retranche cette quantité de celle qui a été employée, on trouve la quantité qui a été oxydée par le manganèse essayé, et avec cette dernière quantité on calcule aussi celle du MnO^4 contenu dans le manganèse, ainsi que l'oxygène dit « disponible », c'est-à-dire la quantité d'oxygène qui dans le manganèse se trouve en plus que celle de MnO et qui lors du traitement par l'acide chlorhydrique dégagerait du chlore.

On a alors :

2 Fe (111,76 part. en poids) = 4 MnO^4 (87 part. en poids) = 4 O disp. (16), c'est-à-dire :

1 part. en poids Fe = 0,7785 part. en poids MnO² = 0,1432 part. en poids O disp., et

1 H²C²O³ (90,02 part. en poids) = 1 MnO² (87 part. en poids) = 1 O disp. (16), c'est-à-dire :

1 part. en poids H²C²O³ = 0,9664 part. en poids MnO² = 0,1777 part. en poids O disp.

Les méthodes conviennent aussi naturellement pour la détermination de la teneur en oxygène disponible d'autres oxydes inférieurs du manganèse¹ et dans ceux d'autres éléments.

2. — Dosage du manganèse.

A l'aide de la méthode décrite, on peut aussi déterminer la teneur en manganèse d'alliages, que l'on fait entrer en dissolution au moyen d'acides, et celle des sels manganoux, après que l'on a séparé le manganèse qu'ils renferment sous forme de bioxyde. Dans certaines circonstances (voy. Analyse de la boue Weldon, exemple 5), cette séparation doit être effectuée en solution neutre au moyen d'une solution de chlorure de chaux, mais en général on emploie une solution fortement azotique et comme oxydant le chlorate de potassium.

Pour déterminer la teneur en manganèse du fer spathique, des alliages de manganèse, comme le ferromanganèse, etc.; on procède avec cette méthode de la manière suivante : Pour la *dissolution*, on emploie, si c'est possible, de l'acide azotique concentré et, en évaporant avec précaution sur une flamme nue, on élimine l'eau, jusqu'à ce qu'il se dégage des vapeurs blanches épaisses d'acide azotique. Si l'on doit employer l'acide chlorhydrique, on expulse celui-ci par des évaporations répétées au bain-marie avec de l'acide azotique concentré. Si l'on s'est servi d'acide sulfurique, on expulse d'abord l'eau par évaporation au bain-marie et ensuite, si la quantité d'acide en excès est très grande, on chasse également celui-ci en chauffant plus fortement sur la tour de FINKNER. Dans les deux cas, on fait entrer le résidu en dissolution en le chauffant doucement avec un peu d'acide azotique et dans tous les cas on ajoute, suivant la teneur en manganèse, 10-40 centimètres cubes d'acide azotique à 1,4 de densité.

On chauffe ensuite à l'ébullition dans un ballon piriforme, jusqu'à l'apparition de vapeurs blanches épaisses, et maintenant on ajoute à la solution bouillante, à l'aide d'une cuiller de verre, du chlorate de

¹ Si l'on calcule en chlore l'oxygène disponible (O = Cl²), on trouve la quantité du chlore qui peut être dégagée par un manganèse, lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique (voy. Ch. VI).

potassium en poudre fine, jusqu'à ce qu'on ne voit plus se dégager de vapeurs vertes. Après avoir fait bouillir encore pendant 5-10 minutes, on étend avec de l'eau, on filtre, on lave avec de l'eau jusqu'à disparition de la réaction acide et l'on retourne le filtre avec son contenu dans le vase à décomposition. Dans ce vase, on produit ensuite la transformation avec une quantité pesée du sel double ou avec un volume mesuré d'une solution titrée de sulfate ferreux (voy. p. 82) ou d'acide oxalique et l'on titre en procédant comme il a été déjà dit. Cependant, comme par un contact prolongé le papier décolore aussi le permanganate, il faut, dès que la coloration rouge envahit toute la dissolution, cesser l'addition du permanganate de potassium et ne pas se laisser induire en erreur par une décoloration se reproduisant au bout de quelque temps.

Relativement à la quantité à peser de la substance, on ne peut pas établir de règles générales : Comme 1 atome Mn (55 parties en poids) (= 1 mol. MnO^2) exige pour son oxydation 2 atomes Fe (111,76 part. en poids) ou 90,02 parties en poids $H^2C^2O^4$, il sera convenable de faire un calcul approximatif suivant la teneur en manganèse.

D'un fer spathique contenant par exemple 8 p. 100 Mn, on pèse pour l'essai 1 gramme, mais seulement 0,2 gr. d'un ferromanganèse avec 45 p. 100 Mn, par exemple.

3. — Dosage de l'oxyde manganoux à côté du bioxyde de manganèse.

Si l'on a à essayer des corps qui renferment, outre l'oxyde manganoux, du bioxyde de manganèse, on peut dans un échantillon de la substance dissoute déterminer la teneur totale en manganèse après transformation en bioxyde de manganèse, puis dans un autre échantillon déterminer directement la quantité du bioxyde de manganèse renfermée dans la substance à l'état naturel (voy. 1) et avec la différence calculer la proportion du manganèse à l'état de MnO . On analyse ainsi, par exemple, la boue Weldon (voy. l'exemple 5).

4. — Détermination des sels de calcium ou des sels manganoux.

La méthode dont il a été question (p. 71) pour la détermination de la teneur en métal des sels à l'aide de l'acide oxalique peut aussi être appliquée comme méthode par reste de la façon indiquée. Ce procédé peut, à la place de la méthode décrite précédemment, être employé pour la détermination de la teneur en calcium d'une solution de chlorure de calcium et lors de l'analyse de la boue Weldon (exemple 5).

§. — *Boue Weldon.*

Les lessives manganiques provenant de la préparation du chlore sont régénérées, c'est-à-dire qu'après neutralisation avec du carbonate de calcium et séparation du précipité formé elles sont précipitées par un lait de chaux et le précipité d'hydroxyde manganoux ainsi produit est oxydé par insufflation d'air. Le produit noir ainsi obtenu, la *boue Weldon*, contient du calcium sous forme de manganite de calcium. Il doit être aussi pauvre que possible en calcium et le manganèse doit s'y trouver à l'état de bioxyde, MnO^2 .

Son analyse est effectuée de la manière suivante :

Dans des échantillons particuliers, on détermine :

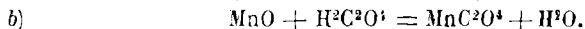
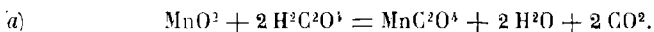
α) *La teneur en manganèse, qui se trouve à l'état de MnO^2 , d'après l'exemple 1 ; soit α cette teneur.*

β) *La teneur totale en manganèse, d'après l'exemple 2 ; soit β cette teneur.*

Avec la différence $\beta - \alpha$, on trouve la quantité de manganèse qui doit être sous forme de MnO .

γ) *Détermination des oxydes, qui avec l'acide chlorhydrique, ne donnent pas de chlore : « de la base ».*

Si l'on traite le produit par un excès d'acide oxalique, le bioxyde de manganèse et l'oxyde manganoux sont transformés en oxalate manganoux :



La chaux, CaO , est transformée en oxalate de calcium.



Un titrage en retour fait connaître la quantité γ de l'acide oxalique employée pour ces transformations. Maintenant, avec α et β on peut calculer la quantité d'acide oxalique nécessaire pour les transformations a et b , et en retranchant cette quantité de γ on obtient par conséquent aussi celle qui a été nécessaire pour la combinaison de la chaux. Mais on trouve ainsi par suite la teneur en CaO , et on peut alors calculer également la quantité d'acide chlorhydrique qui est nécessaire pour le dégagement du chlore, ainsi que pour la neutralisation de CaO et de MnO .

On prépare une solution contenant par litre 100 grammes de sulfate ferreux cristallisé (voy. p. 77) et 100 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, et une solution de permanganate à 15,8 gr. $KMnO^4$ par

litre, et, avant les dosages suivants, on détermine le rapport des deux solutions entre elles.

Le titre exact de ces *liqueurs titrées*, dites *empiriques*, est déterminé d'après les méthodes décrites précédemment.

α) *Dosage du bioxyde de manganèse*. — A 25 centimètres cubes de la solution de fer contenus dans un gobelet de verre, on ajoute 10 centimètres cubes de boue Weldon bien agitée dans le flacon (après avoir lavé extérieurement la pipette à l'aide de la fiole à jet), en lavant la pipette avec de l'eau, que l'on fait tomber dans le gobelet.

On agite, lorsque tout s'est dissous, on étend avec 100 centimètres cubes d'eau et on titre avec le permanganate (voy. p. 80).

β) *Teneur totale en manganèse*. — 10 centimètres cubes de la boue Weldon, prélevés comme il a été dit, sont dissous dans l'acide chlorhydrique concentré (avec addition d'un petit grain de bromure de potassium, voy. p. 97) et l'acide libre est neutralisé avec du carbonate de calcium lévigué ; à la solution on ajoute ensuite une solution concentrée et limpide de chlorure de chaux et l'on fait bouillir pendant quelques instants, jusqu'à ce que la solution, sentant encore l'acide hypochloreux, présente une coloration rouge intense, par suite de la formation d'acide permanganique. Maintenant, on réduit en ajoutant de l'alcool goutte à goutte, on filtre le précipité, qui contient tout le manganèse sous forme de bioxyde¹, on lave complètement (jusqu'à ce que le filtratum ne réagisse plus sur le papier d'amidon ioduré) et l'on traite le filtre avec son contenu d'abord avec 25 centimètres cubes de solution de fer et — si tout ne se dissout pas — avec 25 autres centimètres cubes de la même solution, pour titrer ensuite en retour avec le permanganate. La différence entre les valeurs obtenues en β et α donne la quantité de MnO^2 , qui s'est formée par oxydation de l'oxyde manganoux primitivement contenu dans la boue.

γ) *Détermination des oxydes, qui avec l'acide chlorhydrique ne donnent pas de chlore : de la « base »*. — 10 centimètres cubes de la boue Weldon sont introduits dans 25, éventuellement 50 centimètres cubes d'acide oxalique normal, qui ont été étendus avec de l'eau à 100 centimètres cubes et chauffés à 60-80° ; cela fait, on agite jusqu'à ce que le précipité soit d'un blanc pur. On étend à 202 centimètres cubes², on filtre sur un filtre sec dans un vase également sec³ et l'on

¹ Il ne faut pas négliger de s'assurer par une nouvelle addition de chlorure de chaux si la précipitation est complète.

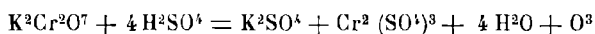
² 2 centimètres cubes correspondent au volume du précipité.

³ Il ne doit pas y avoir d'humidité, afin de ne pas augmenter le volume du liquide.

titre une partie aliquote du liquide filtré avec une lessive de potasse ou le permanganate.

II. — Méthode chromométrique.

Le bichromate de potassium ($K^2Cr^2O^7$) agit sur les corps oxydables, en présence d'acide libre, d'après l'équation :

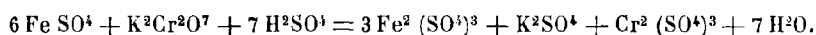


Bien que dans cette réaction la couleur rouge du bichromate passe à la couleur verte du sulfate chromique et que la décoloration ne soit pas complète, comme avec le permanganate de potassium, la réaction peut cependant être utilisée pour les analyses volumétriques.

Le bichromate de potassium du commerce est purifié par trois recristallisations dans l'eau ; après dessiccation sur du verre, il est ensuite chauffé à 130° dans un creuset de porcelaine, puis placé encore chaud dans un flacon fermant bien et pesé dans un tube de verre bouché.

Pour *préparer la solution*, on dissout 5-5,3 gr. du sel dans l'eau et on amène le volume à un litre.

Il est convenable de procéder à une *fixation du titre* pour chaque cas. On se sert dans ce but de sulfate ferroso-ammonique ou d'une solution titrée de sulfate ferreux (voy. p. 81) ; les sels ferreux sont oxydés en solution chlorhydrique ou sulfurique par le bichromate de potassium dans le sens de l'équation suivante :



Mais, à cause de la coloration intense de la solution, on ne peut reconnaître la fin de l'oxydation qu'à l'aide d'un « indicateur » (voy. p. 47), et l'on emploie comme tel le ferricyanure de potassium, qui, mis en contact avec un échantillon du liquide soumis au titrage, *ne donne plus de coloration bleue*, lorsque l'opération est achevée. La solution de ferricyanure de potassium est préparée peu de temps avant chaque expérience et avec une concentration de 2 p. 100 environ.

On procède de la manière suivante : 5 à 6 grammes du sel double sont dissous à 250 centimètres cubes comme il a été indiqué à la page 63, 50 centimètres cubes de la solution sont étendus avec de l'eau dans un gobelet de verre à 200 centimètres cubes et encore additionnés d'acide sulfurique étendu, ou bien on traite de la même manière une quantité correspondante de la solution titrée du sel ferreux. Maintenant, en agitant avec une baguette de verre pointue, on ajoute goutte à goutte la solution de bichromate de potassium, qui fait passer peu à peu la

coloration au vert foncé. Avant de commencer le titrage, on a eu soin de déposer sur une plaque de porcelaine avec glaçure de nombreuses gouttes isolées de la solution de ferricyanure de potassium et de temps en temps on met en contact à l'aide de la pointe de la baguette de verre une goutte du contenu du vase avec une goutte de solution de ferricyanure de potassium. La coloration bleue ainsi produite apparaît au début très intense, pour devenir ensuite de plus en plus claire, puis verte, jusqu'à ce que finalement le réactif ne change plus de couleur. Le titrage est alors terminé. Il convient d'employer au commencement de très petites gouttes et de se servir au contraire vers la fin de grosses gouttes et en ayant soin d'attendre un temps suffisant avant de se prononcer sur le résultat de l'essai.

La division de la solution permet de ne regarder le premier titrage que comme un essai préliminaire (voy. p. 64); lors du second titrage, les pertes résultant du prélèvement des gouttes sont si petites que les résultats sont exacts.

Comme 1 molécule $K^2Cr^2O^7$ cède 3 atomes O, $\frac{K^2Cr^2O^7}{6} = \frac{294,54}{6} = 49,09$ représentent le poids normal de $K^2Cr^2O^7$ (voy. p. 56). Une solution normale décime de bichromate de potassium contient par conséquent 4,909 gr. $K^2Cr^2O^7$ par litre.

Comme, en outre, à 1 molécule $K^2Cr^2O^7$ (294,54 parties en poids) correspondent 6 atomes Fe (333,28), on a à compter pour a gr. de fer (pesé sous forme de sulfate ferroso-ammonique avec 14,25 p. 100 Fe ou de sulfate ferreux) employés pour la fixation du titre $\frac{a \times 294,54}{333,28} = a \times 0,8788$ gr. $K^2Cr^2O^7$, qui sont contenus dans le volume consommé de la solution de bichromate de potassium. Le calcul du titre a lieu du reste exactement comme il a été expliqué à la page 62.

1. — Dosage du fer.

Les sels ferreux peuvent être titrés par le bichromate de potassium en procédant comme il a été dit à propos de la fixation du titre. *Comme ce titrage est possible à froid, même en présence d'acide chlorhydrique, on peut dans certaines circonstances employer la méthode avec avantage à la place du procédé manganométrique, bien que la réaction finale soit difficile à reconnaître.* Les composés ferriques sont transformés en combinaisons ferreuses comme dans la méthode décrite page 67 et suivantes.

1 partie $K^2Cr^2O^7$ correspond à 1,138 partie de fer (voy. plus haut).

MÉTHODE PAR RESTE

On peut doser les substances qui exercent une action oxydante sur un sel ferreux en les traitant par une quantité connue et en excès d'un pareil sel et titrant par le bichromate de potassium le reste de sel non oxydé. On arrive ainsi à connaître la teneur de la substance essayée en oxygène actif ou autre corps actif.

On peut essayer de cette façon l'acide chromique, les chromates et autres substances.

2. — *Dosage de l'acide chromique.*

En dissolvant 20 grammes environ de sulfate ferroso-ammonique à 250 centimètres cubes, comme il a été dit à la page 64, on prépare une solution titrée de ce sel, ou bien on emploie une solution sulfurique titrée de sulfate ferreux, que l'on conserve en la préservant autant que possible du contact de l'air.

Si l'on a à essayer un *sel de l'acide chromique soluble dans l'eau*, on en pèse en grammes une quantité approximativement égale à cinq fois le centième du poids normal et on dissout cette quantité à 250 centimètres cubes; on acidifie avec de l'acide sulfurique dilué 50 centimètres cubes de la solution du chromate, on ajoute 50 centimètres cubes de sulfate ferreux et l'on titre, comme il a été expliqué, la portion de sulfate restée inoxydée. Comme on l'a dit précédemment, l'essai est répété.

S'il s'agit de *chromates* insolubles dans l'eau, mais *solubles dans les acides*, on ajoute au mélange de chromate et de sulfate ferroso-ammonique de l'acide chlorhydrique. Lors de l'analyse du chromate de plomb, on agite vivement après l'addition de l'acide chlorhydrique et, malgré la présence du chlorure de plomb, on titre suivant la manière indiquée (voy. Ch. VI).

Le calcul est effectué avec les nombres indiqués à la page 84 et en tenant compte des explications de la page 78.

3. — *Analyse des combinaisons de l'oxyde chromique.*

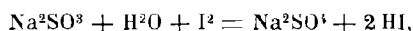
Les combinaisons de l'oxyde chromique peuvent être transformées en chromates au moyen d'un agent oxydant, et la teneur de ces derniers en acide chromique est déterminée suivant la manière indiquée.

La substance essayée (contenant 0,3-0,5 gr. Cr_2O_3) est introduite dans un ballon d'ERLENMEYER, puis mélangée avec environ 25 centi-

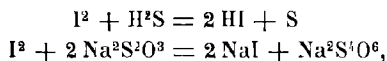
mètres cubes d'acide azotique (à 1,4 de densité) ou dissoute dans cet acide, et en faisant bouillir doucement on ajoute peu à peu des cristaux de chlorate de potassium, jusqu'à ce que le liquide offre une coloration rouge. On chasse complètement par ébullition les produits de décomposition de l'acide chlorique, on étend à 300-400 centimètres cubes et l'on titre comme il a été indiqué avec du sulfate ferroso-ammonique ou du sulfate ferreux. Cette réaction est utilisée lors de l'analyse des *lessives d'oxyde chromique* (voy. Ch. VI).

III. — Méthodes iodométriques.

Si l'on met en contact avec de l'iode la solution aqueuse de certains corps oxydables, il se forme de l'acide iodhydrique et le corps ainsi traité est oxydé. Un sulfite, par exemple, est oxydé dans le sens de l'équation :



tandis que dans ce cas et les cas analogues, l'iode transporte la quantité d'oxygène qui lui est équivalente sur les corps oxydables, tandis que, par conséquent, il exerce indirectement une action oxydante, dans certains cas son action consiste en ce que le métal ou l'hydrogène est enlevé à d'autres corps et qu'il se forme un iodure ou de l'acide iodhydrique ; ainsi, par exemple, conformément aux équations :



l'hydrogène sulfuré et l'hyposulfite de sodium sont décomposés.

Ces deux sortes de réactions peuvent être utilisées pour la détermination quantitative par voie volumétrique de toute une série de corps. On peut, en outre, non seulement doser l'iode libre à l'aide d'une solution d'hyposulfite de sodium de richesse connue, mais encore déterminer à l'aide d'une solution d'iode dont la teneur est connue des combinaisons décomposables par l'iode. Toutes les méthodes considérées ici sont comprises sous la dénomination de *méthodes iodométriques*.

Solutions titrées. — Comme 2 atomes d'iode sont équivalents dans leur action à celle de 1 atome d'oxygène, une solution normale d'iode contiendrait $\frac{\text{I}^2}{2} = \text{I} = 126,85$ gr. d'iode par litre, et une solution normale décime renfermerait 12,685 gr. d'iode par litre. Par suite de la grande netteté avec laquelle on peut reconnaître les réactions finales de la façon qui sera indiquée ultérieurement et pour d'autres raisons, on

préfère cependant travailler avec une solution d'iode 1/20 normale (1 litre = 6,342 gr.). Une pareille solution est aussi plus fixe de titre qu'une liqueur normale décime.

On prépare aussi dans ces conditions, c'est-à-dire de force correspondante, la solution d'hyposulfite avec le sel cristallisé $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, et, pour obtenir une solution 1/20 normale, on dissout à un litre 12,415 gr.

Ici également, on ne prépare cependant les deux solutions qu'approximativement 1/20 normales¹.

1. *Préparation de la solution d'iode.* — On dissout dans de l'eau à 1 litre 6-6,594 d'iode avec environ 12 grammes d'iodure de potassium². Il est convenable d'effectuer la dissolution de la manière suivante : Dans un entonnoir placé sur le ballon jaugé, on met d'abord de la laine de verre, puis on verse sur celle-ci un peu d'iodure de potassium et l'iode, on dissimine ensuite par-dessus le reste de l'iodure de potassium et maintenant on fait tomber goutte à goutte, sur ce dernier, environ 100 centimètres cubes d'eau. L'iode entre alors rapidement en dissolution. La solution d'iode, conservée dans des flacons bouchés, reste fixe de titre pendant longtemps et elle peut être employée pour contrôler de temps en temps le titre de la solution d'hyposulfite de sodium.

2. *Préparation de la solution d'hyposulfite de sodium.* — On dissout dans de l'eau bouillie³ 12,6-13 grammes d'hyposulfite de sodium cristallisé non effleuré et on complète le volume également à 1 litre avec de l'eau bouillie. La solution doit être conservée dans un flacon en verre foncé et avant la fixation du titre on l'abandonne à elle-même pendant plusieurs jours dans un lieu frais, protégé contre l'accès de la lumière. Le titre d'une solution bien préparée et convenablement conservée demeure invariable pendant des mois.

3. On emploie comme *indicateur* une solution d'amidon limpide, qui

¹ On se sert aussi quelquefois de solutions normales centimes des deux substances, mais il faut alors ne pas négliger certaines précautions lors de l'emploi des solutions d'amidon pour reconnaître la réaction finale.

² L'iodure de potassium doit être exempt d'acide iodique. Une solution aqueuse étendue de l'iodure, mélangée avec un peu d'amidon, ne doit pas être immédiatement bleuie par une addition d'acide sulfurique dilué.

³ On fait bouillir l'eau, afin d'en éliminer l'air et l'acide carbonique, qui décomposeraient l'hyposulfite. Il est convenable de se munir pour cela d'un ballon sphérique à parois épaisses. On chauffe d'abord le ballon ouvert à 80°, on ferme ensuite celui-ci avec un bouchon muni d'un robinet de verre et maintenant, après avoir éloigné la flamme, on y fait le vide. Au bout de dix minutes d'une ébullition tranquille, on ferme le robinet, on enlève la pompe et on laisse refroidir le ballon fermé.

avec l'iode libre, en présence d'acide iodhydrique, forme une combinaison bleue. Elle doit être préparée au moment de l'expérience ; à cet effet, on met en suspension une pincée d'amidon dit soluble dans un tiers de verre à expériences d'eau, dans un autre verre on chauffe à l'ébullition la même quantité d'eau et l'on y ajoute le contenu agité du premier vase. La coloration bleue produite par l'amidon est d'autant plus belle que la quantité des sels et des acides contenus dans le liquide est plus petite et que la température est plus basse.

1. — FIXATION DU TITRE

La *fixation du titre* est effectuée de la manière suivante : On détermine d'abord combien de centimètres cubes de solution d'hyposulfite sont décomposés par un volume connu de la solution d'iode — c'est-à-dire le rapport des deux solutions entre elles — on détermine ensuite combien de grammes d'iode libre sont indiqués par un volume déterminé de la solution d'hyposulfite — par conséquent en même temps sa teneur en hyposulfite — et avec le rapport des deux solutions on calcule le titre de la solution d'iode.

Pour déterminer le rapport des deux solutions, le plus simple serait de mélanger un volume déterminé de la solution d'hyposulfite avec de l'amidon et de titrer au bleu avec la solution d'iode. Mais cela n'est pas possible, parce que lors de l'action de l'iode sur de l'hyposulfite *en excès*, il peut facilement se produire des réactions autres que la transformation de ce dernier en tétrathionate. Il vaut mieux ajouter l'hyposulfite à la solution d'iode ; dans ce but, on verse avec une burette 20-30 centimètres cubes de la solution d'iode dans un gobelet de verre, on étend avec 200 centimètres cubes d'eau environ et, en agitant avec une baguette de verre, on ajoute lentement la solution d'hyposulfite, jusqu'à ce que le liquide n'offre plus qu'une coloration jaune pâle. Maintenant, on mélange avec de la solution d'amidon, qui produit dans le liquide une coloration verte¹, et on continue d'ajouter goutte à goutte l'hyposulfite. Le liquide se colore d'abord en bleu foncé, puis en bleu clair et finalement il devient incolore. A ce moment, la dernière trace d'iode libre est entrée en combinaison, la réaction est par conséquent terminée. Mais comme, pour les commençants surtout, il est plus difficile de reconnaître nettement le passage du bleu à l'inco-

¹ Cette coloration résulte du mélange de la solution d'iode jaune avec l'iodure d'amidon bleu.

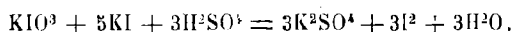
lore, que celui de l'incolore au bleu, on a souvent coutume de ne pas déterminer maintenant immédiatement le rapport des deux solutions, mais on ajoute encore 1-2 centimètres cubes d'hyposulfite en excès et ensuite on verse immédiatement avec la burette à iode de la solution d'iode, jusqu'à ce que la dernière goutte de celle-ci produise la coloration bleue. On dit que l'on titre *au delà* avec l'hyposulfite et *en retour* avec l'iode. Le rapport des deux dissolutions entre elles est alors déterminé. Il est convenable comme contrôle, de répéter l'expérience une ou même deux fois, en ayant soin de toujours effectuer le titrage sur un fond blanc. (Relativement à la limite d'erreur, voy. p. 63.)

Pour déterminer le titre de l'hyposulfite, on détermine combien il faut de ce dernier pour la combinaison d'une quantité connue d'iode.

D'après l'équation précédente, 1 atome d'iode correspond à 4 molécule d'hyposulfite de sodium, c'est-à-dire que 126,85 parties en poids d'iode = 138,22 parties en poids d'hyposulfite de sodium, par conséquent 1 partie en poids d'iode = 1,2473 parties en poids d'hyposulfite de sodium¹.

Il n'est guère convenable d'employer pour cela l'iode tel quel, à cause de sa volatilité, de l'humidité qu'il renferme et de la difficulté que présente sa préparation à l'état pur. Il vaut mieux avoir recours à une voie détournée et préparer une liqueur contenant en dissolution une quantité d'iode connue. Différentes méthodes sont employées dans ce but.

a) *Détermination du titre avec l'iodate de potassium*. — Un mélange d'iodate et d'iodure de potassium est décomposé en solution aqueuse par l'acide sulfurique dilué dans le sens de l'équation :



1 molécule KIO_3 = 214 parties en poids correspond donc à 3 molécules I_2 ou à 761,1 parties en poids; par conséquent, 1 partie KIO_3 = 3,557 parties d'iode. Comme l'iodate de potassium est facile à préparer à l'état pur² et est en outre inaltérable à l'air, on peut par cette voie obtenir commodément une quantité déterminée d'iode dissous.

On procède comme il suit : Dans un gobelet de verre de 1 litre environ de capacité, on dissout dans aussi peu d'eau que possible

¹ On ne calcule pas le titre pour la substance hydratée et souvent aussi on ne fait qu'indiquer combien de grammes d'iode sont indiqués par un centimètre cube de solution d'hyposulfite.

² La solution aqueuse de l'iodate de potassium, mélangée avec une solution d'iodure de potassium pur, ne doit pas offrir une coloration jaune.

0,05-0,07 gr. du sel desséché au bain d'air à 90°, à la solution on ajoute environ 1 gramme d'iodure de potassium¹, également dissous dans une petite quantité d'eau, et ensuite 50 centimètres cubes environ d'acide sulfurique étendu, qui produit immédiatement la séparation de l'iode. Au bout de dix à quinze secondes, on étend avec 400 centimètres cubes d'eau environ et l'on dose l'iode séparé directement avec l'hyposulfite de sodium ou par titrage en retour avec la solution d'iode, en opérant comme il a été dit plus haut.

Il est évident qu'ici il doit également être effectué plusieurs essais (voy. p. 63). On peut aussi peser une quantité d'iodate cinq fois plus grande, dissoudre avec de l'eau à un volume déterminé et effectuer le titrage de parties aliquotes (voy. p. 64).

Calcul. — Si l'on a pesé a gr. KIO_3 , ils correspondent à $a \times 3,557$ d'iode.

Décoloration directe. — Si l'on a employé o cm^3 d'hyposulfite, on en calcule la teneur (p) en sel anhydre, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, en multipliant cette valeur par le nombre 1,2473 indiqué plus haut. (Comme 1 partie d'iode = 1,2473 partie $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $p = a \times 3,557 \times 1,2473$). Le titre de la solution est alors $\frac{p}{o} \times 1\,000$ grammes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Titrage au delà avec l'hyposulfite et titrage en retour avec l'iode. — On a employé, par exemple, q cm^3 d'hyposulfite pour la décoloration et r cm^3 de solution d'iode pour le titrage et on a trouvé que m cm^3 d'hyposulfite et n cm^3 de solution d'iode se correspondent. Nous avons alors la proportion $n : m = r : \frac{r \times m}{n}$.

Les n cm^3 de solution d'iode employés pour le titrage en retour indiquent donc que l'on a ajouté en trop $\frac{r \times m}{n}$ cm^3 d'hyposulfite (qu'il a été titré au delà avec cette quantité) et que la quantité d'hyposulfite réellement consommée, qui était nécessaire pour réagir avec l'iode pesé, s'élève à $q = \frac{r \times m}{n}$ cm^3 .

Dans la formule pour le calcul du titre donnée plus haut, il faudrait alors à la place de o , introduire cette valeur.

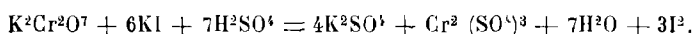
Cependant, très fréquemment, on n'indique que le titre de l'hyposulfite pour iode, que, par conséquent, 1 litre correspond à tant de grammes d'iode.

Lors de la *décoloration directe*, on a alors, en se servant des dési-

Voyez aussi p. 87, note 2.

gnations précédentes : 1 litre d'hyposulfite $= \frac{a}{o} \times 3,557$ grammes d'iode et le titrage effectué on a aussi à introduire pour o la valeur $q = \frac{r \times m}{n}$.

b) *Fixation du titre avec le bichromate de potassium.* — Si, dans la réaction expliquée plus haut, on remplace l'iodate par du bichromate de potassium¹, il se passe la réaction suivante :



1 molécule $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7 = 294,54$ correspond par conséquent à 3 molécules $= 761,40$ d'iode, c'est-à-dire que 1 partie en poids $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7 = 2,584$ parties d'iode.

Lorsqu'on ajoute l'hyposulfite à la solution d'iode préparée comme il est dit en *a*, la couleur brune devient de plus en plus claire. Lorsqu'elle est passée au jaune clair, on ajoute de l'amidon. Bien qu'après l'élimination de l'iode libre la couleur verte du sulfate chromique apparaisse, on peut cependant, en titrant en retour avec l'iode reconnaître nettement le point final de la réaction. Ce n'est que lorsqu'on a une grande habitude de ce genre d'analyse que l'on peut ici titrer directement, parce que le passage du bleu au vert est extrêmement difficile à reconnaître. On pèse 0,7-0,1 gr. $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ et pour le reste on procède comme il est indiqué plus haut.

Le calcul est effectué d'après les indications données en *a*, en remplaçant 3,557 par 2,584.

c) *Fixation du titre avec le permanganate de potassium.* — Le permanganate de potassium et l'iodure de potassium se décomposent en présence d'acide sulfurique étendu de la manière suivante :



Cette réaction peut aussi être utilisée pour la préparation d'une quantité déterminée d'iode.

Il est convenable d'employer pour cela une solution de permanganate de teneur exactement déterminée (voy. p. 61 et suiv.); on mesure, par exemple, d'une solution approximativement normale décime 10-12 centimètres cubes, et l'on opère ensuite comme il est indiqué page 89.

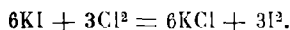
Comme 1 molécule $\text{KMnO}^4 (158,2) = 5$ atomes I (634,25), 1 partie en poids KMnO^4 correspond à 4,092 parties en poids d'iode. Le calcul est effectué d'après *a*.

¹ Pour sa préparation à l'état pur, voy. p. 83.

d) *Fixation du titre avec le chlorate de potassium.* — L'oxygène de l'acide chlorique peut aussi être utilisé pour la mise en liberté de l'iode de l'acide iodhydrique. Cependant, on ne peut pas, comme dans les cas précédents, décomposer le chlorate de potassium et l'iodure de potassium en solution *aqueuse* au moyen d'un acide; on doit décomposer le premier dans un appareil particulier avec de l'acide chlorhydrique, en conduisant le chlore dégagé d'après l'équation :



dans une solution d'iodure de potassium et titrant avec l'hyposulfite l'iode mis en liberté par le chlore :



Pour décomposer le chlorate, on se sert de l'appareil représenté par la figure 2 α et β . Cet appareil se compose d'un ballon a de 50 centimètres cubes environ de capacité,

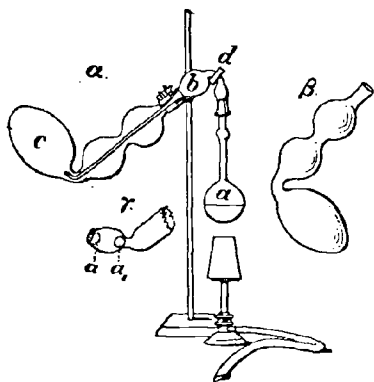


Fig. 2. — Appareil pour la décomposition de l'iodure de potassium par le chlore.

dont le col peut être relié à la cornue c au moyen de b , pénétrant par sa partie étirée en un tube, un peu recourbé par en haut à son extrémité, jusque dans c ; l'orifice inférieur de b est usé à l'émeri sur la partie supérieure du ballon a . La cornue a environ 200 centimètres cubes de capacité et dans son col on a soufflé deux boules contenant chacune à peu près 50 centimètres cubes.

Le col de la cornue étant dirigé par en haut sous un angle de 45° environ (fig. 2, β), on introduit dans la cornue 1,5 gr. environ d'iodure de potassium et une quantité d'eau suffisante pour que sa panse soit remplie exactement jusqu'au commencement du col; on la place ensuite dans la position représentée par la figure 2, α , en faisant en sorte qu'il ne pénètre aucune bulle d'air dans la panse, et l'on relie ensuite la cornue avec le ballon a par l'intermédiaire de b , dont la partie renflée doit fermer exactement le col de la cornue, en disposant le tout comme l'indique la figure 2, α . Au moyen d'un petit vase à pesées étroit de 14 centimètres environ de longueur et soufflé en une petite boule à son extrémité fermée, on a préalablement introduit dans le

ballon desséché avec soin ¹ 0,05-0,07 gr. de chlorate de potassium pulvérisé et desséché à 110°, en faisant en sorte que le sel se trouve exclusivement sur le fond du ballon.

Dans ce dernier, on ajoute maintenant environ 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant, puis on adapte immédiatement l'extrémité du col du ballon dans l'orifice inférieur de *d* et l'on assure la réunion des deux pièces au moyen d'une fermeture à ressort ou d'un bout de tube en caoutchouc. Cela fait, à l'aide d'un brûleur pouvant être exactement réglé, on chauffe le contenu du ballon très doucement, mais sans interruption, puis, dès qu'on ne distingue plus de coloration verte, on porte le contenu du ballon à une vive ébullition et on continue ainsi jusqu'à ce que le sifflement particulier résultant de l'absorption des vapeurs dans la cornue ait duré 1/2-1/4 de minute environ. Alors, pendant que d'une main on saisit le brûleur, avec l'autre on retire de la cornue le ballon et la pièce *b*, en saisissant celle-ci à l'aide de l'anneau en liège *d* et faisant toujours en sorte que le brûleur reste sous le ballon, parce que, sans cette précaution, le liquide de *c* remonterait immédiatement dans le ballon, et l'expérience serait perdue ². La pointe du tube de *b* est ensuite lavée avec un peu d'eau, qui est recueillie dans la cornue.

Pendant l'opération, le contenu de la cornue est, par les gaz qui se dégagent, refoulé en partie de la panse dans les boules. Tout l'iode doit être dissous dans la cornue. S'il n'en est pas ainsi, on produit la dissolution en agitant un peu la cornue dans la position figurée en *α*, en empêchant toute sortie de gaz de la panse et fermant l'ouverture avec le doigt. Si le contenu de la cornue s'est échauffé, on laisse complètement refroidir, en ayant recours au besoin à un courant d'eau; on peut aussi refroidir pendant la distillation. On le verse aussitôt dans un grand gobelet de verre, on lave deux ou trois fois la cornue avec de l'eau, qu'on ajoute dans le gobelet, et maintenant on titre l'iode séparé comme il a été dit plus haut ³.

¹ Si l'on a employé pour cela de l'alcool et de l'éther, il faut aussi éliminer avec le plus grand soin les dernières traces de ces corps, en chauffant le ballon et y faisant passer un courant d'air ou bien en l'exposant pendant longtemps à la chaleur de l'étuve.

² On peut atténuer beaucoup le danger de l'ascension du liquide de la cornue dans le ballon, en donnant à l'extrémité de sortie du col de la cornue la forme représentée par la figure 2, *γ*. Dans le renflement se trouve une boule de verre, qui pendant la distillation occupe la position *α*, sans produire une fermeture étroite, mais qui cependant, lorsqu'il se produit une différence de pression dans l'appareil, en fermant exactement l'extrémité de sortie, se place dans la position *α*, pour, lorsque la pression s'élève, rendre de nouveau l'ouverture libre.

³ Lors de la décomposition du chlorate, il se dégage facilement, surtout lors-

KClO_3 (122,6) = 3 I² (761,40), par conséquent 1 partie en poids KClO_3 = 6,208 parties en poids I. Calcul du titre, voy. plus haut.

2. — APPLICATIONS

A. — TITRAGES AVEC EMPLOI D'UNE SOLUTION D'HYPOSULFITE
DE RICHESSE CONNUE
(ET ÉVENTUELLEMENT D'UNE SOLUTION D'IODE POUR LE TITRAGE EN RETOUR).

1. — Dosage des halogènes libres.

Pour le dosage de l'*iode* libre, qui doit être dissous dans une solution aqueuse d'iodure de potassium à 40 p. 100, on procède comme il a été déjà expliqué à la page 88. S'il s'agit de celui de *chlore* et de *brome* libres, par exemple, de la détermination de la teneur d'une *eau de chlore* ou d'une *eau de brome*, on verse un volume mesuré de ces liquides dans un excès de solution d'iodure de potassium et l'on dose l'iodure séparé suivant la manière indiquée.

Pour le choix du volume à mesurer, il faut se rappeler que 1 litre d'eau à la température ordinaire dissout environ 7,2 gr. de *chlore* et environ 30 grammes de *brome*. On mesure la solution en la faisant monter dans la pipette (voy. p. 53), on essuie ensuite celle-ci extérieurement jusqu'au point où elle plongeait dans la dissolution, et on laisse couler le contenu sur le fond d'un gobelet de verre, dans lequel on a versé préalablement une solution de 2-3 grammes KI dans 200 centimètres cubes d'eau.

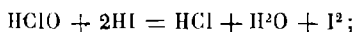
On peut aussi déterminer à l'aide de cette méthode par analyse indirecte, la teneur en *chlore* du *brome* commercial (voy. Ch. VII, C, exemple 5).

Si 1 centimètre cube de solution d'hyposulfite correspond à f gr. d'iodure (voy. p. 91), cela indique :

$$\frac{f \times 35,453}{126,85} = f \times 0,2795 \text{ gr. Cl et } \frac{f \times 79,96}{126,85} = f \times 0,6303 \text{ gr. Br.}$$

2. — Dosage des hypochlorites.

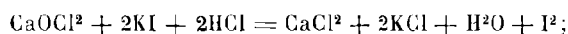
L'acide hypochloreux se décompose à froid avec l'acide iodhydrique d'après l'équation :



qu'elle s'est effectuée à la lumière diffuse du jour, de petites quantités de combinaisons oxygénées du *chlore*. Par suite de cela, le titre de l'hyposulfite est trouvé un peu trop haut (voy. p. 63, note 1). Néanmoins, la méthode est très instructive et suffisamment exacte dans la plupart des cas. La méthode de fixation du titre la plus exacte et la plus commode est cependant celle qui repose sur l'emploi de l'iodate de potassium.

on peut, par conséquent, doser aussi les hypochlorites par la méthode volumétrique, en faisant couler leur solution aqueuse dans une solution d'iodure de potassium, ajoutant de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendu et titrant, comme il a été indiqué, l'iode dissous dans l'iodure de potassium en excès.

Le chlorure de chaux, par exemple, se décompose d'après l'équation :



253,70 parties d'iode correspondraient par conséquent à 70,906 parties de chlore ou 1 partie d'iode à 0,2795 partie de chlore actif.

Pour effectuer le dosage, on pèse, dans le vase à pesées fermé, dont le poids est exactement connu, 7,5-8,5 gr. du chlorure de chaux, que l'on verse dans un mortier en porcelaine, on lave le vase avec de l'eau en ajoutant celle-ci dans le mortier, on triture avec un peu d'eau, de façon à obtenir une bouillie ne contenant que de fines particules, on ajoute ensuite plus d'eau pour avoir un lait bien homogène et, après avoir graissé le bec du mortier, on le verse à l'aide d'un entonnoir dans un ballon d'un litre, que l'on remplit jusqu'à la marque. De la solution trouble bien agitée, on prélève 20 centimètres cubes, qu'on fait couler, après avoir essuyé la pipette extérieurement, dans la solution de 1 gramme environ d'iodure de potassium dans 250 centimètres cubes d'eau, on mélange avec 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 1,10 de densité et l'on titre comme il a été indiqué précédemment.

On peut aussi analyser comme la solution de chlorure de chaux les hypochlorites du potassium et du sodium (eau de Javel, eau de Labarraque) et l'hypochlorite de magnésium (voy. Ch. VI).

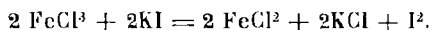
3. — *Dosage des combinaisons supérieures de l'oxygène.*

En parlant des méthodes employées pour la fixation du titre de l'hyposulfite, nous avons déjà dit que les chromates et les permanganates exercent une action décomposante sur l'iodure de potassium en solution acide. Avec la quantité d'iode ainsi séparée, déterminée à l'aide d'une solution titrée d'hyposulfite, on peut alors calculer la teneur de la substance essayée en acide chromique ou permanganique. On peut essayer d'après cette méthode non seulement les sels les plus différents de ces deux acides, ou l'acide chromique libre, mais encore ceux d'autres acides, ainsi que les oxydes, qui ne possèdent pas un caractère acide prononcé, par exemple les oxydes supérieurs du cobalt, du nickel, du manganèse, etc., obtenus par voie humide. Pour effectuer l'analyse, on arrose alors l'oxyde avec la solution d'iodure de

potassium, puis on ajoute la quantité nécessaire d'un acide convenablement choisi et l'on titre l'iode séparé comme il a été déjà dit.

4. — Dosage de l'oxyde ferrique.

Les sels ferriques dans des conditions convenables sont réduits en solution acide par l'iodure de potassium en sels ferreux dans le sens de l'équation



Comme la quantité de l'iode séparé peut être exactement déterminée par l'hyposulfite, on peut donc, d'après cette méthode, doser le fer volumétriquement ($253,70 \text{ I} = 111,76 \text{ Fe}$ ou 1 partie I = 0,4405 part. Fe). Elle se recommande, à cause de sa grande exactitude (1/10 de centimètre cube d'une solution 1/20 normale d'iode correspond à 0,2794 mgr. de fer), surtout pour le dosage de petites quantités d'oxyde ferrique dans des précipités, qui ne doivent pas contenir d'autre fer.

On dissout la substance dans un acide convenablement choisi, on chasse par évaporation la majeure partie de ce dernier, on maintient la solution en ébullition pendant dix minutes, lorsqu'elle est refroidie on y ajoute 1-3 grammes d'iodure de potassium, on titre avec l'hyposulfite — à la fin avec addition d'empois d'amidon — on chauffe, pendant que la coloration bleue existe encore, à 60-70° (le liquide redevient alors peu à peu bleu foncé) et dès que cette température est atteinte, on fait disparaître la dernière trace de la coloration avec l'hyposulfite.

Si l'on n'opère pas dans ces conditions, on n'obtient pas de résultat exact, parce que l'iode exerce une action oxydante sur les sels ferreux.

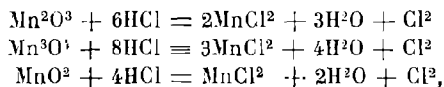
5. — Dosage des combinaisons supérieures de l'oxygène, par distillation.

a) Dosage du bioxyde de manganèse, des oxydes supérieurs du plomb, etc.

Pour analyser les combinaisons de l'oxygène, qui ne décomposent pas à froid l'iodure de potassium en présence d'un acide, comme le font celles dont il a été question en 3 et 4, on les décompose par ébullition avec de l'acide chlorhydrique, on recueille le chlore mis en liberté dans une solution d'iodure de potassium et l'on titre l'iode séparé avec l'hyposulfite. Pour effectuer la distillation, on se sert de l'appareil décrit page 92 et le titrage de l'iode séparé a lieu comme il a été déjà dit.

Comme toutes les combinaisons oxygénées du manganèse, qui con-

tiennent plus d'oxygène que ce qui correspond à l'oxyde manganoux, dégagent lors du chauffage avec de l'acide chlorhydrique une quantité de chlore équivalente à cet oxygène « disponible » (voy. p. 78), par exemple :



on peut, d'après cette méthode, déterminer commodément la teneur de ces combinaisons en bioxyde de manganèse ou en oxygène disponible.

Du *bioxyde de manganèse*, on pèse dans ce but 0,08-0,1 gr. en procédant comme il a été dit déjà (voy. p. 93) et on chauffe avec de l'acide chlorhydrique fumant, jusqu'à ce que la couleur foncée primitive du contenu du ballon ait complètement disparu et que le liquide soit incolore ou offre, en présence de fer, une coloration jaune clair.

On facilite beaucoup la distillation en ajoutant à la substance solide qui se trouve dans le ballon quelques petits grains de bromure de potassium ; l'acide bromhydrique, qui devient libre lors de l'addition de l'acide chlorhydrique, est en effet beaucoup plus facilement décomposé que l'acide chlorhydrique par le bioxyde de manganèse ; il est alors mis en liberté, à la place du chlore, la quantité équivalente de brome, ce qui naturellement est sans influence sur la quantité d'iode séparée.

Si 1 centimètre cube d'hyposulfite correspond à f gr. d'iode, chaque centimètre cube de la solution consommé lors du titrage indique $f \times \frac{87}{253,70} = 0,3429 \times f$ gr. MnO^2 et $f \times \frac{16}{253,70} = 0,06307 \times f$ gr. d'oxygène disponible.

De même que les oxydes supérieurs du manganèse, on peut aussi analyser ceux d'autres éléments comme, par exemple, ceux du plomb et du cérium, ainsi que des combinaisons oxygénées qui possèdent un caractère acide, par exemple, l'acide chromique et les chromates, les chlorates (voy. p. 93), les tellurates¹, etc.

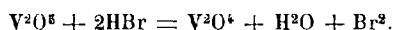
b. Analyse des vanadates.

Comme l'acide bromhydrique est plus facilement oxydable que

¹ Si l'on a affaire à des combinaisons qui dès la température ordinaire dégagent du chlore avec l'acide chlorhydrique, on réunit le col du ballon et le tube qui le surmonte au moyen d'un tuyau en caoutchouc sans soufre, muni d'une courte fente, on pousse un peu le ballon chargé seulement de la substance dans le tuyau, on fait couler par la fente de l'acide chlorhydrique, on ferme celle-ci en remontant le ballon et l'on distille comme il a été dit.

l'acide chlorhydrique, on peut doser volumétriquement certains oxydes supérieurs que l'acide chlorhydrique ne réduit pas ou ne transforme pas en oxydes inférieurs bien caractérisés, en les distillant avec du bromure de potassium et de l'acide chlorhydrique.

Ainsi, par exemple, le pentoxyde de vanadium, qui n'est pas transformé quantitativement en tétr oxyde de vanadium, peut être réduit en un sel de vanadyle par l'acide bromhydrique, dans le sens de l'équation (schématique) :

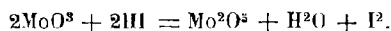


Pour effectuer l'analyse, on met dans le ballon où l'on doit pratiquer la distillation 0,1-0,2 gr. du vanadate avec environ 0,5-1,0 gr. de bromure de potassium et l'on décompose comme il a été déjà dit par l'acide chlorhydrique fumant. La partie inférieure du contenu du ballon se colore d'abord en vert et à l'ébullition il se produit un dégagement de brome intense, après quoi on fait bouillir sans interruption, jusqu'à ce que le contenu du ballon maintenant coloré en vert pur, passe au vert bleu et enfin au bleu. L'opération tout entière dure 6-8 minutes. Les vanadates du plomb et du baryum peuvent aussi être décomposés de cette manière ; nous donnerons à ce sujet des indications détaillées à propos de l'analyse de la vanadinite (voy. Ch. V).

Comme $V^2O^5 = I^2$, 1 centimètre cube d'une solution d'hyposulfite, correspondant à f gr. d'iode, indique $\frac{f \times 182,4}{253,70} = 0,71895 f$ gr. V^2O^5 .

c. Analyse des molybdates.

Le trioxyde de molybdène ne décompose ni l'acide chlorhydrique, ni l'acide bromhydrique, mais bien l'acide iodhydrique, qui est encore plus oxydable que les premiers, et il est réduit en pentoxyde dimolybdique, dans le sens de l'équation.



Cette réaction peut aussi être utilisée pour le dosage volumétrique de l'acide molybdique : On mélange 0,20-0,30 gr. du molybdate avec environ 0,50-0,75 gr. d'iodure de potassium et avec de l'acide chlorhydrique à 1,12 de densité en quantité suffisante pour que le liquide remplisse à peu près les deux tiers de la capacité du ballon. Après avoir relié le ballon au tube abducteur — qui, contrairement à ce qui a lieu dans les méthodes décrites précédemment, n'est introduit que maintenant dans la cornue — on chauffe lentement le contenu du ballon et on ne porte à l'ébullition que lorsque le tube abducteur est rempli le plus

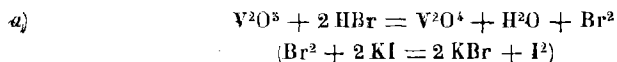
possible de vapeurs d'iode et qu'apparaît le danger de l'ascension du contenu de la cornue dans le ballon. Lorsque l'iode est complètement expulsé (c'est-à-dire lorsqu'on n'aperçoit plus de vapeurs d'iode) et que la solution est colorée en vert clair, on interrompt *immédiatement* la distillation et l'on titre avec l'hyposulfite de sodium l'iode séparé dans le récipient.

Comme $2 \text{MoO}^3 = \text{I}^2$, 1 centimètre cube d'une solution d'hyposulfite qui correspond à f gr. d'iode indique $f \times \frac{288}{253,7}$, c'est-à-dire $1,1352 \times f$ gr. MoO^3 .

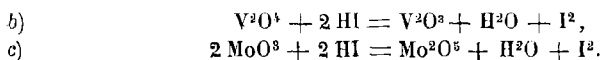
d. *Dosage du pentoxyde de vanadium et du trioxyde de molybdène l'un à côté de l'autre.*

Les méthodes volumétriques décrites jusqu'à présent ne servent chacune que pour le dosage d'un *seul* corps ; nous allons montrer ici que l'on peut aussi par voie iodométrique doser *deux* corps l'un à côté de l'autre. Si l'on mélange la solution d'un vanadate avec du bromure de potassium et de l'acide chlorhydrique, il se forme à l'ébullition V^2O^3 , comme il a été indiqué en *b*. Si, au lieu de cela, on distille avec de l'iodure de potassium, de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique sirupeux, la réduction est poussée jusqu'à V^2O^3 . Comme maintenant le trioxyde de molybdène est dans ces dernières conditions réduit en Mo^2O^5 , mais n'est pas attaqué par le bromure de potassium et l'acide chlorhydrique, il en résulte, si un mélange de vanadate et de molybdate est chauffé d'abord avec du bromure de potassium et de l'acide chlorhydrique, et si ensuite le produit de la réaction est lui-même chauffé dans le ballon avec de l'iodure de potassium et de l'acide phosphorique, les transformations suivantes :

La première réaction se passe dans le sens de l'équation :



et la seconde, comme il suit :



Lors de la réduction de V^2O^5 en V^2O^3 , il doit par conséquent être séparé dans le récipient juste autant d'iode que dans celle de V^2O^5 en V^2O^3 . On n'a donc qu'à retrancher de la quantité d'hyposulfite employée lors du deuxième titrage celle qu'a nécessité lors du premier la transformation de l'iode libre, pour connaître la portion de ce dernier qui

correspond à la teneur en molybdène de la combinaison, conformément à l'équation *c*.

La méthode est appliquée de la manière suivante :

La substance, comme on l'a indiqué, est décomposée par distillation avec de l'acide chlorhydrique fumant et du bromure de potassium, et l'iode séparé dans le récipient est déterminée à l'aide de l'hyposulfite et par suite aussi la teneur en pentoxyde de vanadium. On mélange ensuite la solution bleue refroidie avec environ 1 gramme d'iodure de potassium solide et 1-2 centimètres cubes d'acide phosphorique sirupeux et on redistille (comme il est indiqué en *c*), jusqu'à ce que la couleur des vapeurs d'iode qui passent ait complètement disparu et que la coloration soit devenue vert clair. Du nombre des centimètres cubes d'hyposulfite employés maintenant, il faut retrancher celui des centimètres cubes consommés en premier lieu, pour pouvoir calculer la teneur en molybdène.

6. — *Dosage de l'acide bromhydrique et de l'acide iodhydrique l'un à côté de l'autre.*

Comme le degré différent d'oxydabilité des hydracides halogènes permet de déterminer différents acides métalliques l'un à côté de l'autre, de même on peut renverser la méthode décrite en *b*, *d*, et à l'aide d'agents oxydants d'énergie différente oxyder d'abord l'acide iodhydrique plus facilement décomposable, et ensuite l'acide bromhydrique, puis recueillir dans de l'iodure de potassium l'halogène mis en liberté dans chaque opération et calculer avec la quantité séparée à chaque fois celle des différents hydracides halogènes présents. Ainsi, on peut dans un mélange d'un iodure alcalin avec un bromure alcalin, acidifié par l'acide sulfurique, transformer seulement l'acide iodhydrique en iode au moyen de l'arséniate de potassium et ensuite dans le reste mettre le brome en liberté à l'aide du bichromate de potassium.

L'opération est effectuée de la manière suivante :

Le ballon *a* (fig. 3) est muni d'un entonnoir à robinet *b*, s'adaptant par usure à l'émeri dans le col du ballon et dont le tube descend presque jusqu'au fond de ce dernier. Le ballon *a* porte en outre un tube abducteur *c*, qui peut être introduit dans le récipient *d*, ouvert des deux côtés. Ce dernier est chargé d'une quantité suffisante de solution d'iodure de potassium et il peut être fermé en *e* par un tube à perles *f*, rempli de la même solution.

Après l'introduction de *c* dans le récipient, la solution des sels halo-

général¹ qui se trouve en *a* est mélangée avec 2 grammes environ d'arséniat de potassium pur (KH^2AsO^3), puis étendue avec de l'eau à 100 centimètres cubes et l'entonnoir est mis en place; cela fait, on verse 20 centimètres cubes d'acide sulfurique (1 : 1), on chauffe alors doucement à l'aide d'une petite flamme le ballon posé sur une toile métallique; le contenu de ce dernier prend alors une coloration jaune, par

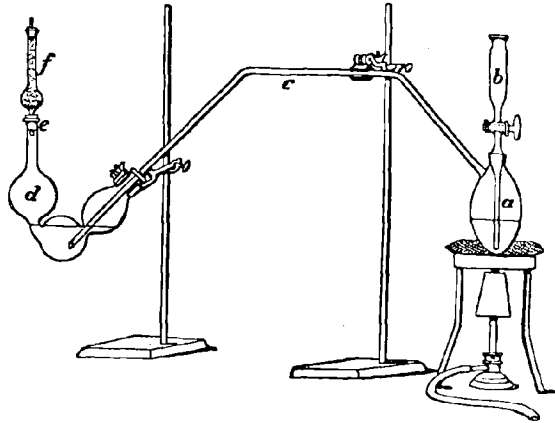


Fig. 3. — Appareil pour le dosage des acides bromhydrique et iodhydrique.

suite de la séparation immédiate d'iode; enfin, en portant le liquide à l'ébullition, que l'on seconde au moyen d'un courant de vapeur d'eau introduit par *b*, on chasse l'iode dans le récipient refroidi au moyen d'eau.

Après la décoloration du contenu du ballon, on continue l'ébullition encore pendant quelque temps, mais en ne concentrant jamais au-dessous de 50 centimètres cubes, puis, tout en maintenant la flamme sous l'appareil et saisissant le support, on retire du récipient le tube *c*, qu'on lave en recueillant le liquide dans un gobelet de verre, où l'on ajoute le contenu du récipient, et l'on titre avec l'hyposulfite. L'opération tout entière dure une demi-heure environ.

Pendant ce temps, l'appareil s'est refroidi; on introduit alors une charge fraîche dans le récipient, après quoi on ajoute dans le ballon, par l'entonnoir, une solution de 10 grammes de bichromate de potassium dans 50 centimètres cubes d'eau et on étend avec de l'eau à 180-200 centimètres cubes. En chauffant, la majeure partie du brome dis-

¹ La méthode peut être employée dans les analyses d'eaux minérales (voy. Ch. VI).

tille immédiatement et, après avoir fait passer dans le ballon, sans le chauffer directement, un courant de vapeur modéré pendant un quart d'heure, on titre, comme il a été indiqué, l'iode séparé dans le récipient.

Il faut employer pour appliquer cette méthode un mélange de 0,12-0,15 gr. d'iodure de potassium et de 0,12-0,15 gr. de bromure de potassium, que l'on a dissous dans l'eau.

Le dosage d'un ou des deux hydracides halogènes peut aussi évidemment être effectué comme on l'a décrit à côté d'acide chlorhydrique, parce que ce dernier avec les dilutions indiquées n'est pas oxydé par le bichromate de potassium.

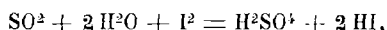
B. — TITRAGE AVEC EMPLOI D'UNE SOLUTION D'IODE DE RICHESSE CONNUE
(ET ÉVENTUELLEMENT D'UNE SOLUTION D'HYPOSULFITE POUR LE TITRAGE EN RETOUR)

Pour appliquer les méthodes suivantes, il est nécessaire de connaître la force de la solution d'iode, son « titre iode », ce à quoi on arrive par le raisonnement suivant :

Si n centimètres cubes d'iode correspondent à m centimètres cubes d'hyposulfite (voy. p. 90), 1 centimètre cube d'iode = $\frac{m}{n}$ cm³ d'hyposulfite. Si 1 centimètre cube d'hyposulfite indique b grammes d'iode, comme cela été déterminé par la fixation du titre (voy. p. 90), 1 centimètre cube de solution d'iode correspond à $\frac{m}{n} \times b$ gr. d'iode.

1. — *Dosage de l'acide sulfureux.*

L'acide sulfureux ne se transforme bien avec l'iode dans le sens de l'équation :



que si l'on n'ajoute pas la solution d'iode à l'acide sulfureux, mais si l'on procède inversement. Dans le premier cas, l'acide iodhydrique immédiatement formé agit sur l'acide sulfureux en régénérant l'iode ($\text{SO}_2 + 4 \text{HI} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{S} + 2\text{I}_2$).

On peut aussi éviter cette cause d'erreur en transformant en iodure l'acide iodhydrique qui prend naissance. On ne peut employer pour cela un hydroxyde ou un carbonate alcalin, parce que l'iode agit sur ces corps eux-mêmes. Mais le carbonate de sodium en solution aqueuse à 4 p. 100, préparée à froid, peut servir dans ce but.

Pour effectuer la *détermination de la teneur d'une solution d'acide sulfureux*, on procède comme il suit : On verse dans une burette la

solution à essayer et avec celle-ci on décolore un volume mesuré de la solution d'iode titrée (à la fin, en ajoutant de l'amidon, voy. p. 88), ou bien on fait couler un volume convenable de celle-ci dans un excès de solution de bicarbonate de sodium, on ajoute de la solution d'amidon et on titre au bleu avec l'iode comme à l'ordinaire. Cette dernière méthode est plus commode.

Pour essayer l'*acide sulfureux gazeiforme*, on fait passer par aspiration un volume déterminé du gaz à travers un excès d'une solution titrée d'iode, mélangée d'un peu de bicarbonate de sodium et d'amidon, jusqu'à ce que le liquide soit décoloré. (Voy. Ch. II, C.)

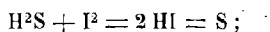
Pour l'analyse de *sulfites*, on procède de la même manière que pour celle de l'acide sulfureux libre, mais on acidifie la solution d'iode avec de l'acide chlorhydrique.

Cette méthode volumétrique est importante pour l'essai des lessives sulfiteuses (voy. Ch. VI).

$2\text{I} (253,70) = \text{SO}_2 (64,06)$; par conséquent 1 partie I = 0,2503 parties SO_2 .

2. — Dosage de l'hydrogène sulfuré.

L'hydrogène sulfuré et l'iode agissent l'un sur l'autre en solution aqueuse étendue, dans le sens de l'équation :



il se forme, comme on le voit, de l'acide iodhydrique et il se sépare du soufre.

La réaction peut être utilisée non seulement pour l'hydrogène sulfuré contenu dans un mélange gazeux ou pour la détermination de la teneur de la solution d'hydrogène sulfuré, mais encore pour la détermination de la teneur en soufre des sulfures, qui peuvent être décomposés complètement par des acides, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

On procède comme il suit : Dans un volume mesuré d'une solution titrée d'iode, qui doit être en excès, on fait passer l'hydrogène sulfuré (ou on fait couler la solution d'hydrogène sulfuré) et on titre en retour avec l'hyposulfite le reste d'iode non combiné. Cependant, la solution d'iode doit, dans ce but, être fortement étendue, parce que autrement le soufre s'agglomère en masses visqueuses, qui retiennent de l'iode entre leurs particules ou en combinaison, ce qui donnerait une valeur trop élevée pour le dosage du soufre.

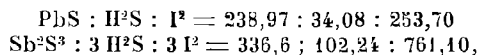
Comme récipient, on emploie, à cause de cela, une cornue à col très large d'une capacité telle que la quantité nécessaire de solution d'iode

1/20^e normale puisse être étendue de 10 à 15 fois son volume d'eau exempte d'air.

Le petit ballon sphérique, dans lequel a lieu le dégagement de l'hydrogène sulfuré, a une capacité de 100 à 200 centimètres cubes et un col court très large de 3 à 4 centimètres de diamètre et haut de 3 à 4 centimètres. Il porte un bouchon percé de deux trous, dont l'un est muni d'un tube à entonnoir avec robinet, qui descend jusque près du fond du ballon, tandis que l'autre reçoit le tube abducteur du gaz, coupé obliquement tout près de l'extrémité inférieure du bouchon, et descendant jusque dans la cornue. Le montage de l'appareil a été décrit à la page 92.

On introduit dans le ballon une petite quantité (0,05-0,1 gr.) du sulfure métallique, dans la cornue on verse un volume mesuré de la solution d'iode, dont la quantité est calculée approximativement et on finit de la remplir avec de l'eau comme il a été dit précédemment. L'acide (acide chlorhydrique à 1,12 de densité) se trouve dans l'entonnoir et son afflux est réglé au moyen du robinet. Après que l'on a chauffé et que le dégagement du gaz a cessé, on sépare, comme on l'a déjà dit, le ballon d'avec la cornue, on secoue celle-ci, tout en maintenant le col dirigé par en haut sous un angle de 45°, afin que le gaz non encore décomposé qui se trouve au-dessus de la solution d'iode soit complètement absorbé, on verse ensuite son contenu dans une grande capsule de porcelaine et l'on mesure l'iode en excès au moyen de l'hyposulfite, d'après la méthode par reste (voy. p. 76), opération dans laquelle, malgré le soufre finement divisé flottant dans le liquide, on peut reconnaître nettement l'apparition de la coloration bleue. Comme 1 mol. H²S = 1 mol. d'iode ou 34,08 parties H²S ou 253,70 parties S correspondent à 253,70 parties d'iode, 1 partie d'iode indécomposé correspond à 0,1343 partie H²S ou à 0,1254 partie S'.

La quantité de substance à peser dépend de la nature de la combinaison sulfurée qu'il s'agit d'essayer. Comme la méthode permet de doser de très petites quantités de soufre, il suffit en général de peser 0,10-0,15 gr. de substance. On calcule le volume de solution d'iode à employer en admettant que le sulfure soumis à l'essai est pur. Il faudrait employer, par exemple, d'après les équations



pour 0,10 gr. de galène et 0,10 gr. d'antimoine sulfuré 20 ou 40 centimètres cubes de solution d'iode 1/20^e normale avec une dilution convenable.

Il est évident que ce mode de dosage du soufre n'est applicable que lorsque la composition du sulfure correspond à celle de l'hydrogène sulfuré. En traitant les polysulfures par l'acide chlorhydrique, on n'obtient qu'une partie du soufre sous forme d'hydrogène sulfuré, le reste se sépare tel quel. C'est ainsi, par exemple, que se comporte la pyrite magnétique (voy. dans le Ch. V : *Outremer, Scories*).

Pour déterminer la teneur d'une *solution d'hydrogène sulfuré*, on mesure de celle-ci un volume déterminé, en le refoulant dans la pipette et, après avoir essuyé cette dernière extérieurement, on fait couler le liquide lentement sur le fond d'un gobelet de verre, dans lequel se trouve la solution d'iode étendue et en excès. Un litre de solution d'hydrogène sulfuré saturée contient environ 5 grammes H²S ; on peut calculer, d'après cela, les quantités de solution d'hydrogène sulfuré et de solution d'iode à employer.

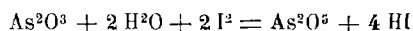
3. — Dosage de l'hyposulfite.

La détermination de la teneur d'un hyposulfite se déduit des indications données à la page 88. On dissout 2-2,4 grammes à 250 centimètres cubes, on verse dans une burette, on décolore avec la solution environ 40 centimètres cubes de la solution d'iode, on mélange avec de l'amidon et on titre au bleu avec l'hyposulfite.

1 partie en poids I = 1,2473 part. en poids Na²S²O³ (voy. p. 89).

4. — Dosage de l'acide arsénieux.

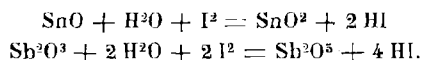
La réaction :



est réversible ; elle s'accomplit par conséquent quantitativement, également seulement en solution alcaline.

Pour l'essai de l'acide arsénieux du commerce, on en dissout à froid 1-1,5 gr. dans aussi peu que possible de lessive de potasse concentrée, on étend à 200 centimètres cubes environ, on acidifie immédiatement avec de l'acide chlorhydrique dilué, on alcalise avec une solution de bicarbonate (voy. p. 103) et, sans s'occuper des substances qui peuvent se séparer (argile, noir de fumée, sable, etc.), on étend à 500 centimètres cubes. On titre ensuite avec l'iode chaque fois 25 centimètres cubes, après addition d'amidon. 2 I² (507,4) = As²O³ (198), par conséquent 1 partie en poids d'iode correspond à 0,3902 part. en poids As²O³. Comme dans certaines conditions l'acide arsénique, As²O⁵, peut être réduit en As²O³, on peut aussi le doser directement par voie iodométrique (voy. Ch. V, Exemple : *Mispickel*).

L'oxyde stanneux et l'oxyde antimonieux peuvent aussi être déterminés d'une manière analogue, après addition d'acide tartrique.



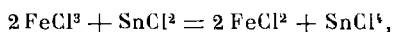
La solution contenant des sels stanneux ou de l'oxyde antimonieux est dans ce but exactement neutralisée par le carbonate de sodium, elle est ensuite additionnée d'un excès de sel de Seignette et ensuite d'une solution de bicarbonate de sodium. La solution reste claire, si l'on a ajouté une quantité suffisante du premier sel.

253,7 I = 135 SnO ; 507,4 I = 288,4 Sb²O³ ; par conséquent, 1 partie en poids I = 0,5321 part. en poids SnO = 0,5684 part. en poids Sb²O³.

C. — Méthodes par réduction.

I. — Dosage du fer au moyen du chlorure stanneux.

Le chlorure ferrique est réduit en chlorure ferreux par le chlorure stanneux dans le sens de l'équation :



réaction qui peut servir de base à une méthode volumétrique de dosage du fer. Ce mode de travail a sur la méthode manganométrique l'avantage de pouvoir être pratiqué même en solution chlorhydrique ; mais il suppose naturellement que le fer se trouve à l'état de combinaison ferrique.

Pour appliquer la méthode, on a besoin des solutions suivantes :

1. *Solution de chlorure stanneux, avec une teneur déterminée.* — Environ 20 grammes de feuilles d'étain sont dissous à chaud dans à peu près 200 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré (à 1,12 de densité)¹, la solution est séparée du résidu noir par filtration sur de la laine de verre et recueillie dans un ballon d'un litre, après quoi on lave le ballon où la dissolution a été effectuée et le contenu de l'entonnoir avec 50 centimètres cubes environ d'acide chlorhydrique dilué et on étend avec de l'eau jusqu'à la marque.

La solution étant très facilement oxydable, elle ne doit pas être mise en contact avec l'air et on doit la conserver dans un flacon communiquant avec un appareil à acide carbonique et muni d'un siphon. La solution s'écoule par le siphon, qui est mis en communication, comme

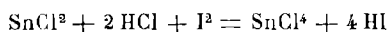
¹ En ajoutant quelques petits fragments de platine, on peut accélérer beaucoup le processus de la dissolution.

il est dit à la page 129, avec une burette, au moyen d'un court tube en caoutchouc, que l'on peut fermer à l'aide d'un robinet à pince. Le tube de la fermeture de la burette communique avec un tube en U rempli de fragments de pierre ponce imprégnés d'une solution de pyrogallol.

Pour introduire la solution dans le flacon où elle doit être conservée, il est convenable de remplir d'abord ce dernier avec de l'acide carbonique; on l'y verse ensuite immédiatement et on le ferme avec le bouchon tout préparé d'avance. On établit ensuite la communication avec l'appareil à acide carbonique et la burette, on remplit celle-ci avec la solution d'étain et on laisse couler le premier remplissage sans l'utiliser.

2. *Solution d'iode de concentration approximativement 1/20 normale* (voy. p. 87).

3. *Détermination du rapport entre la solution d'iode et la solution de chlorure stanneux.* — On mesure avec le plus grand soin, le mieux à l'aide d'une pipette graduée au 1/20 de centimètre cube, 2-4 centimètres cubes de la solution d'étain, on mélange avec de la solution d'amidon et avec la solution d'iode on titre au bleu, jusqu'à ce que la réaction



soit terminée (voy. p. 105).

4. *Détermination du titre de la solution d'étain.* — Elle est effectuée de la manière suivante avec du fer pur ou du fil à fleurs (voy. cependant à ce sujet, Ch. VI, Fer) : On dissout 2-2,5 gr. de fer dans de l'acide chlorhydrique, en se servant d'un ballon à long col, placé dans une position inclinée, on chauffe à l'ébullition et on ajoute dans la solution un peu de chlorate de potassium, jusqu'à ce qu'il se produise un dégagement de chlore bien évident. On élimine l'excès de chlore par ébullition en faisant passer un courant d'air dans le ballon, et on étend à 250 centimètres cubes. De cette solution, on chauffe à l'ébullition dans un ballon d'ERLENMEYER, pour chaque essai, 50 centimètres cubes et, pendant que le liquide bout doucement, on ajoute la solution d'étain, d'abord rapidement, ensuite plus lentement et à la fin goutte à goutte, jusqu'à ce que le liquide se soit décoloré, après quoi on maintient l'ébullition pendant quelques instants (deux minutes environ). Maintenant, on refroidit rapidement le vase, le mieux en le plaçant dans de l'eau froide et l'on titre en retour avec l'iode, après addition d'amidon, l'excès du chlorure stanneux.

Avec la quantité de solution d'iode employée, on calcule le volume

de la solution de chlorure stanneux employé en excès et on la retranche de la quantité consommée en totalité (voy. p. 90).

Il est convenable de calculer immédiatement pour le fer le titre de la solution de chlorure stanneux. Si l'on a employé a gr. Fe et si b cm³ de solution de chlorure stanneux ont été nécessaires pour la transformation exacte, 1 centimètre cube correspond à $\frac{a}{5 \times b}$ gr. Fe.

Comme la solution d'étain est très peu fixe de titre, sa teneur doit être fréquemment déterminée; il est convenable, pour des dosages souvent répétés, de préparer immédiatement, en procédant comme il a été dit plus haut, une grande quantité de solution titrée de chlorure ferreux (1 litre environ).

Dosage du fer.

On fait entrer en dissolution la combinaison à essayer (voy. p. 69), on oxyde au moyen de chlorate de potassium le fer qui peut se trouver à l'état de sel ferreux, on détruit l'excès de chlorate comme il a été dit précédemment et l'on procède au titrage en opérant de la façon qui vient d'être décrite (voy. Analyse des minerais de fer dans le Ch. VI).

II. — Méthodes par réduction à l'aide de l'acide arsénieux.

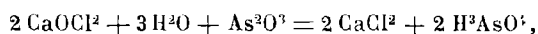
De même que l'acide arsénieux peut être dosé au moyen de l'iode (voy. p. 105), de même aussi l'iode libre peut être mesuré à l'aide d'une solution titrée du premier et par conséquent tout corps exerçant une action oxydante sur l'acide arsénieux peut également être déterminé d'après la méthode par reste.

Pour préparer la *solution d'acide arsénieux approximativement normale décime, employée pour le titrage*, on dissout à froid 5 grammes d'acide arsénieux absolument pur dans de l'hydroxyde de potassium pur, on neutralise avec soin par l'acide chlorhydrique, on ajoute environ 50 grammes de carbonate de sodium et on étend au litre.

La fixation du titre est effectuée avec une solution d'iode de richesse connue, d'après les indications données à la page 105. Le titre est absolument invariable.

1. — Essai du chlorure de chaux.

Si l'on veut déterminer la valeur du chlorure de chaux comme substance décolorante à l'aide de la solution d'arsenic, en se basant sur l'équation



on titre directement la solution de chlorure de chaux préparée d'après la page 95 et l'on a recours, pour reconnaître le point final de la réaction, à un essai à la touche (voy. p. 83). Cet essai consiste à déposer de temps en temps, à l'aide d'une baguette de verre pointue, une goutte de la solution à titrer sur un morceau de papier à l'amidon ioduré¹. Le titrage est terminé, lorsque la goutte de solution ne colore plus le papier en bleu, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a plus de chlorure de chaux séparant de l'iode de l'iodure de potassium. Le premier essai doit être considéré comme un essai préliminaire. D'après la proportion (voy. plus haut) $\text{As}^3\text{O}^3 : 2 \text{Cl}^2 = 198 : 141,812$, 1 partie As^3O^3 correspond à 0,7162 partie de chlore actif (voy. aussi Ch. VI).

2. — Chlore ou brome libres.

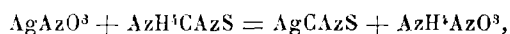
Ils peuvent être dosés comme il vient d'être dit; relativement à la manière d'effectuer les mesures et au choix du volume à employer, voyez ce qui a été dit à la page 94.

D. — Méthodes par précipitation.

I. — Dosage de l'argent, des hydracides halogènes, de l'acide cyanhydrique et de l'acide sulfocyanhydrique.

a. Méthode par la sulfocyanogène.

Si l'on mélange une solution d'azotate d'argent avec une solution de sulfocyanure d'ammonium, il se forme, dans le sens de l'équation :



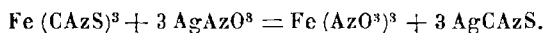
un précipité blanc insoluble de sulfocyanure d'argent. On reconnaît que la réaction est terminée, lorsque le précipité cesse de se former, et pour rendre ce point plus facile à reconnaître on se sert comme indicateur de la solution d'un sel ferrique mélangée avec de l'acide azotique.

Cette solution suffisamment diluée est incolore et (comme cela a lieu avec la solution d'amidon dans les méthodes iodométriques) elle est ajoutée directement au liquide à titrer.

Lorsqu'on ajoute le sulfocyanure d'ammonium, il se forme, il est vrai, immédiatement le sulfocyanure ferrique coloré en rouge. Mais ce

¹ Pour préparer ce papier, on imprègne du papier écolier blanc de la meilleure qualité avec une solution d'amidon mélangée avec un peu d'iodure de potassium et on le fait sécher. Pendant la dessiccation, il faut éviter le contact des gaz exerçant une action oxydante sur l'iodure de potassium. Le papier est conservé dans des flacons bouchés avec soin.

dernier réagit aussitôt avec l'azotate d'argent dans le sens de l'équation :



Ce n'est donc que lorsque tout l'argent a été précipité par le sulfocyanure d'ammonium que le liquide prend une coloration rouge persistante, indiquant la fin de la double décomposition des deux substances. Il faut par conséquent cesser à ce moment l'addition du sulfocyanure.

Maintenant, comme les sels halogènes des alcalis sont décomposés comme il suit, par exemple :



par l'azotate d'argent, on peut aussi à l'aide de cette méthode les déterminer par voie volumétrique; il suffit pour cela de mélanger leur dissolution avec un volume mesuré et en excès d'une solution titrée d'argent et de titrer en retour avec le sulfocyanure d'ammonium, comme il est expliqué plus haut, la partie de l'argent non transformée en chlorure.

Pour appliquer ces méthodes, on a besoin des solutions suivantes :

1. *Azotate d'argent.* — Il est convenable de préparer une solution d'argent normale décime, ce qui est facile, puisque l'argent pur peut être exactement pesé en quantité exactement déterminée. A cet effet, 10,79 gr. d'argent chimiquement pur sont dissous dans un ballon dans de l'acide azotique pur à 1,2 de densité (voy. p. 111) et, après que l'acide azoteux¹ a été expulsé par un chauffage modéré, on étend à un litre avec de l'eau bouillie. Le flacon dans lequel la solution est conservée doit être placé dans un lieu sombre et préservé de la poussière au moyen d'une capsule rodée coiffant le bouchon.

2. *Sulfocyanure d'ammonium.* — On dissout à un litre 7,5-8,0 gr. du sel du commerce².

3. *Solution d'un sel ferrique.* — Une solution saturée à froid d'alun de fer et d'ammonium et acidifiée avec un peu d'acide azotique ne contenant pas d'acide azoteux.

Fixation du titre.

1. Si l'on a préparé une *solution d'argent exactement normale décime*, on s'en sert immédiatement pour la fixation du titre de la solu-

¹ Cet acide, agissant comme réducteur sur les sels ferriques, empêche la production de la réaction du sulfocyanogène.

² La présence d'une *petite* quantité de chlore dans le sulfocyanure d'ammonium n'a aucun inconvénient pour son emploi à l'usage en question.

tion de sulfocyanure d'ammonium, en déterminant combien il faut de cette dernière pour décomposer un volume mesuré de solution d'argent.

A cet effet, on verse dans un ballon d'ERLENMEYER 30-40 centimètres cubes de la solution d'argent, on étend avec 200 centimètres cubes d'eau environ, on ajoute 5 centimètres cubes de la solution d'alun de fer et si la couleur du sel ferrique est apparente, on la fait disparaître en ajoutant un peu d'acide azotique incolore (à 1,2 de densité).

Maintenant, on fait couler lentement la solution de sulfocyanure d'ammonium, en faisant tourner le vase sans interruption ; au début, il se forme un précipité blanc restant en suspension dans le liquide ; plus tard, chaque goutte qui tombe donne naissance à un flocon rouge de sang, disparaissant rapidement par agitation. Plus la réaction approche de son terme, plus le sulfocyanure d'argent s'agglomère. Enfin, à la suite de l'addition d'une dernière goutte de sulfocyanure, le liquide s'éclaircit et prend un ton brun clair ne disparaissant plus, même après agitation répétée. On reconnaît nettement cette coloration en l'observant à la lumière réfléchie sur un fond blanc.

Si, ce qui arrive facilement aux commençants, on a ajouté trop de solution de sulfocyanure, on fait disparaître la coloration en ajoutant goutte à goutte de la solution d'argent et on ajoute de nouveau de la solution de sulfocyanure, jusqu'à ce qu'on ait obtenu la coloration exacte.

Comme 1 centimètre cube de solution d'argent = 0,01079 gr. Ag, avec une consommation de m centimètres cubes de cette solution, on a employé $m \times 0,01079$ gr. d'argent. Si n centimètres cubes de solution de sulfocyanure ont été nécessaires pour la transformation, chaque centimètre cube correspond à $\frac{m}{n} \times 0,01079$ gr. Ag. Comme, en outre, 1 atome Ag (107,9) correspond à 1 molécule AzH^+CAzS (76,17), que, par conséquent, 1 partie d'argent correspond à 0,7057 part. de sulfocyanure d'ammonium, on trouve le titre de la solution de sulfocyanure pour AzH^+CAzS en multipliant cette valeur par 0,7057.

2. Si la solution d'argent n'est qu'approximativement normale décime, on procède comme il suit pour la fixation du titre des deux solutions :

On établit d'abord le rapport des deux solutions entre elles, en procédant comme il a été dit précédemment, on pèse ensuite dans un ballon d'ERLENMEYER 0,3-0,4 gr. d'argent chimiquement pur, que l'on dissout dans 8 centimètres cubes d'acide azotique (à 1,2 de densité) ; la dissolution achevée, on expulse l'acide azotique et on laisse refroidir. Main-

tenant, on étend avec de l'eau 200 centimètres cubes, on ajoute de la solution du sel ferrique et l'on procède du reste pour le titrage et le calcul du titre exactement comme il a été dit précédemment. Si l'on a ajouté trop de solution de sulfocyanure, si par conséquent on a dû décolorer avec la solution d'argent et ensuite retirer exactement avec le sulfocyanure, on transforme par le calcul à l'aide du nombre proportionnel en solution de sulfocyanure les centimètres cubes de solution d'argent employés et l'on retranche la valeur du nombre de centimètres cubes de solution de sulfocyanure employés. Le nombre de centimètres cubes de cette solution ainsi déterminé correspond à la quantité d'argent pesée et le reste du calcul est maintenant effectué comme il a été indiqué plus haut.

Le titre de la solution d'argent se déduit aussi du rapport de cette dernière à la solution de sulfocyanure ¹.

APPLICATIONS

1. — *Dosage de l'argent dans les alliages.*

La méthode décrite peut être employée pour le *dosage de l'argent dans des alliages*.

Ces derniers, cependant, ne doivent pas contenir plus de 70 p. 100 de cuivre, parce que, autrement il se forme du sulfocyanure de cuivre noir, qui empêche de reconnaître la fin de la réaction. Mais on peut aussi essayer de pareils alliages d'après cette méthode, en dissolvant en même temps une certaine quantité d'argent pur exactement pesée.

Le mercure et le palladium, qui eux-mêmes réagissent aussi avec le sulfocyanure, doivent être absents. Le plomb, le cadmium, le thallium, le bismuth, le zinc, le fer et le manganèse, qui forment des solutions incolores ou peu colorées, n'empêchent pas de reconnaître la réaction finale. Celle-ci, avec un peu d'habitude peut être nettement reconnue en présence de sels de nickel et de cobalt. On ajoute alors quelques gouttes de trop de la solution de sulfocyanure, on titre en retour avec précaution avec la solution d'argent; la couleur du sel de nickel ou de cobalt apparaît alors subitement avec une si grande netteté que, inversement, on peut ensuite en ajoutant goutte à goutte de la solution de sulfocyanure reconnaître exactement le virage de la couleur au brun

¹ Si l'on a à effectuer de nombreuses déterminations, on ajoute de l'eau à la solution de sulfocyanure d'ammonium (voy. p. 58), de façon à lui donner un titre tel que 1 centimètre cube corresponde à 1 centimètre cube de la solution d'argent, qu'elle soit par conséquent normale décime. 1 litre contient alors 7,617 gr. AzH^4CAzS .

jaunâtre. L'arsenic, l'antimoine et l'étain sont aussi sans influence sur l'exactitude du titrage.

De l'alliage à essayer, dont la teneur en argent est le plus souvent approximativement connue, on emploie une quantité convenable (de l'alliage des monnaies d'argent allemandes environ 0,3-0,40 gr., de la soudure d'argent [argent, cuivre, zinc avec environ 68 p. 100 Ag] 0,7-0,9 gr. environ), on dissout cette quantité dans l'acide azotique dilué en procédant comme il a été dit et l'on titre comme précédemment (voy. p. 110).

2. Dosage des halogènes, du cyanogène et du sulfocyanogène (combinés).

a) Chlorures métalliques et acide chlorhydrique.

La quantité pesée du chlorure est dissoute dans 200-300 centimètres cubes d'eau, puis mélangée avec 5 centimètres cubes de solution de fer et une quantité d'acide azotique suffisante pour que la coloration du fer disparaisse. On ajoute ensuite une quantité mesurée de solution d'argent, plus que suffisante pour décomposer tout le chlorure et — sans filtrer le chlorure d'argent ou sans même vouloir favoriser son agglomération par agitation (ou ébullition) — on verse aussitôt la solution de sulfocyanure, en faisant tourner le vase sans interruption. Lorsque le liquide a pris la coloration brun clair, qui après agitation doit persister à la suite d'un repos de dix minutes environ, la réaction est terminée.

Lorsqu'on débute, il est difficile de reconnaître exactement la réaction finale. Mais on acquiert l'habitude nécessaire pour cela en produisant avec intention avec la solution de sulfocyanure une coloration rouge intense, persistant même après agitation, décolorant l'excès avec l'azotate d'argent et ajoutant de nouveau de la solution de sulfocyanure jusqu'à la première coloration rouge persistante. Maintenant, on détermine les volumes de liquide consommés et on répète les titrages au delà et en retour, jusqu'à ce qu'on obtienne des résultats concordants.

Du *sel marin*, on emploie environ 1 gramme, que l'on dissout à 250 centimètres cubes et on titre chaque fois, suivant la manière indiquée, 50 centimètres cubes.

Avec le volume de solution de sulfocyanure employé pour le titrage en retour, on calcule la quantité de la solution d'argent ajoutée en trop et de celle réellement employée pour la décomposition. Comme 1 atome Ag = 1 atome Cl, 1 centimètre cube d'une solution normale décime d'argent correspond à 0,003543 gr. de chlore. Si la solution d'ar-

gent a un titre empirique, il faut compter pour 1 partie d'argent 0,3285 part. de chlore, parce que 107,934 parties Ag correspondent à 35,43 parties Cl.

L'acide chlorhydrique libre est traité exactement de la même manière.

b) *Bromures métalliques et acide bromhydrique.*

La solution étendue du bromure métallique est mélangée avec 5 centimètres cubes de solution de fer et un peu d'acide azotique et ensuite fortement colorée avec quelques gouttes de solution de sulfocyanure. Maintenant, on ajoute de la solution d'argent jusqu'à décoloration complète et l'on titre en retour avec la solution de sulfocyanure jusqu'à ce qu'on obtienne une légère coloration brunâtre clair, ne disparaissant pas par agitation.

107,934 Ag = 79,96 Br; 1 partie Ag correspond par conséquent à 0,7408 part. Br.

L'acide bromhydrique libre est dosé de la même manière.

c) *Iodures métalliques.*

Si l'on titre des iodures comme il vient d'être dit, on obtient des valeurs incertaines, le précipité d'iodure d'argent entraînant avec lui de l'iodure de potassium ou de l'azotate d'argent. Ces derniers sont ainsi soustraits à la décomposition ou ne réagissent que lentement l'un sur l'autre. En outre, la solution du sel ferrique décompose les iodures avec séparation d'iode. On peut éviter ces causes d'erreur, en précipitant d'abord l'iode complètement de la solution de l'iodure par un volume mesuré et en excès de solution d'argent et le faisant déposer entièrement par agitation dans un flacon bouché à l'émeri. La solution claire surnageant le précipité est ensuite, après addition de 5 centimètres cubes de solution de fer, titrée en retour avec la solution de sulfocyanure ajoutée par petites quantités, en ayant soin d'agiter après chaque addition. Il est convenable de dissoudre l'iodure dans 200 ou 300 fois son poids d'eau.

107,934 Ag = 126,85 I; 1 partie Ag = 1,175 parties d'iode.

d) *Combinaison du cyanogène.*

Comme le cyanure d'argent donne avec le sulfocyanure de fer, en présence d'azotique, du sulfocyanure d'argent et de l'azotate ferrique, avec dégagement d'acide cyanhydrique, on doit procéder comme il suit : Le cyanure dissous dans l'eau est mélangé dans un ballon jaugé de

250 centimètres cubes avec un volume mesuré et en excès de solution d'argent titrée, la solution est légèrement acidifiée avec de l'acide azotique dilué et étendue avec de l'eau jusqu'à la marque. Après filtration sur un filtre sec dans un vase sec (voy. la note, p. 116), on détermine, en prenant à chaque fois 50 centimètres cubes, l'excès de solution d'argent au moyen d'un titrage avec la solution de sulfocyanure.

107,934 Ag = 26,04 CAz; par conséquent 1 partie Ag = 0,2413 part. CAz.

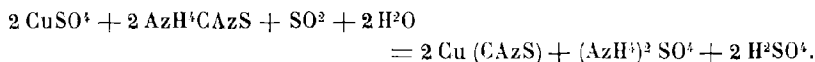
e) *Sulfocyanures.*

On procède comme lors de la détermination du rapport entre la solution d'azotate d'argent et la solution de sulfocyanure.

107,934 Ag = 58,10 CAzS; par conséquent, 1 partie Ag = 0,5377 part. CAzS.

3. — *Dosage du cuivre.*

Si l'on mélange la solution pas trop acide d'un sel de cuivre avec de l'acide sulfureux et ensuite avec du sulfocyanure d'ammonium, le cuivre se précipite complètement sous forme de sulfocyanure dans le sens de l'équation :



Si l'on opère avec une quantité mesurée et en excès de solution titrée de sulfocyanure, on peut titrer en retour avec la solution d'azotate d'argent, en procédant comme on l'a déjà dit, le sulfocyanure resté inaltéré et déterminer ainsi la quantité du cuivre présent.

Pour effectuer ce dosage, on se sert, indépendamment des liquides préparés comme on l'a dit précédemment, d'une solution aqueuse saturée à froid d'acide sulfureux.

1 molécule AzH_4CAzS = 1 atome Cu; par conséquent, 76,17 part. en poids AzH_4CAzS = 63,6 part. en poids Cu, c'est-à-dire que 1 partie en poids AzH_4CAzS = 0,8364 part. en poids Cu.

On dissout le *cuivre métallique* et les *alliages de cuivre* dans l'acide azotique, on chasse par évaporation l'excès de l'acide aussi complètement que possible et on neutralise la solution avec du carbonate de sodium exempt de chlore, jusqu'à ce que, par suite de la séparation d'un sel de cuivre basique, il se produise un précipité persistant. Maintenant, on ajoute de l'acide sulfureux en quantité suffisante pour que le liquide en dégage une forte odeur (le trouble qui se produit alors se redissout), on chauffe à l'ébullition et l'on ajoute la solution de sulfo-

cyanure. Si, indépendamment du cuivre, il n'y a dans la solution que des sels métalliques incolores, il se produit dans le point où chaque goutte tombe une coloration vert foncé sale, résultant de la formation de sulfocyanure cuivrique, que l'agitation fait disparaître, tandis qu'il se sépare du sulfocyanure cuivreux blanc.

On cesse l'addition du sulfocyanure, lorsqu'il ne se produit plus de changement de couleur, on ajoute encore 3-4 centimètres cubes de solution de sulfocyanure et on laisse reposer le mélange jusqu'à ce qu'il se soit refroidi. Maintenant, on fait tomber le mélange, en s'aidant de la fiole à jet, dans un ballon jaugé de 500 centimètres cubes, on étend jusqu'à la marque, on mélange et on filtre sur un filtre à plis sec dans un ballon sec¹, après quoi on mesure une partie aliquote du liquide filtré clair, que l'on additionne de solution de fer et d'un peu d'acide azotique, puis on la décolore avec la solution d'argent et on titre en retour avec le sulfocyanure.

Pour doser le cuivre dans le *sulfate de cuivre*, on dissout 0,50 gr. environ du sel dans l'eau, on chauffe la solution à l'ébullition, on la mélange avec de l'acide sulfureux, jusqu'à ce qu'elle en dégage une forte odeur et l'on procède comme il vient d'être dit.

Pour l'exécution du titrage, il faut encore ne pas perdre de vue les indications suivantes :

1° Si l'on connaît approximativement la teneur en cuivre de la dissolution, il convient de ne pas ajouter lentement la solution du sulfocyanure à la solution de cuivre, mais de faire couler immédiatement en une seule fois dans la solution à essayer, à l'aide d'une pipette à volume constant, la quantité nécessaire de solution de sulfocyanure (environ $1/4-1/5$ de plus que ce qui correspond à la quantité calculée).

2° En présence du fer, qui ne manque presque jamais dans les alliages de cuivre, il se produit aussi, après la précipitation de tout le cuivre, dans les points où tombe le sulfocyanure, une coloration foncée due à la formation de sulfocyanure ferrique, qui disparaît par agitation sous l'influence de l'acide sulfureux.

3° La solution dont il s'agit de déterminer la teneur en cuivre ne doit pas contenir de substances agissant sur l'azotate d'argent ou le sulfocyanure. Elle ne doit, par suite, renfermer ni argent, ni palladium, ni halogènes et cyanogène.

S'il s'agit de doser le cuivre dans une *monnaie de nickel*, on pèse

¹ Les premières gouttes de dissolution qui traversent le filtre ont, par suite du pouvoir absorbant du papier, une teneur plus faible que celle que la solution possède primitivement, et elles doivent à cause de cela être rejetées.

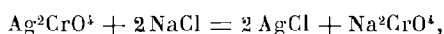
environ 1 gramme de celle-ci, que l'on dissout dans aussi peu que possible d'acide azotique (en ajoutant celui-ci goutte à goutte) et l'on procède comme il a été indiqué, en ajoutant environ 140-150 centimètres cubes de solution de sulfocyanure et tenant compte, lors du titrage en retour, des indications qui ont été données à la page 112.

b. *Méthode chromométrique.*

Si l'on mélange la solution neutre d'un sel d'argent avec du chromate de potassium, il se forme dans le sens de l'équation :



du chromate d'argent coloré en rouge pourpre. Si la solution contient en même temps du chlorure de potassium ou de sodium, le chlorure est transformé comme il suit :



en chlorure d'argent et carbonate de potassium soluble. De solutions neutres de chlorures solubles, on ne peut donc, en présence de chromate de potassium, avec l'azotate d'argent précipiter du chromate d'argent rouge que lorsque tout le chlore a été séparé sous forme de chlorure ; l'apparition de la coloration rouge indique donc la fin de la réaction entre l'azotate d'argent et le chlorure.

Cette réaction peut être utilisée aussi bien pour le dosage volumétrique du chlore dans des chlorures que pour celui de l'argent dans les sels d'argent. Mais ici les solutions doivent toujours être tout à fait neutres, parce que en solution azotique (ou sulfurique) le chromate d'argent rouge pourpre ne se forme pas (à cause de sa solubilité dans les acides) et par suite de cela on ne peut pas reconnaître le point final de la réaction.

La méthode n'est donc pas d'une application aussi générale que celle par titrage avec la solution de sulfocyanure.

1. — *Dosage du chlore dans les chlorures.*

Dans une capsule en porcelaine, on mélange la solution du chlorure aussi concentrée que possible avec une quantité de solution à 10 p. 100 de chromate de potassium (K^2CrO_4) telle que le liquide offre une coloration jaune clair parfaitement nette et l'on ajoute goutte à goutte une solution normale décime d'azotate d'argent. Dans les points où tombent les gouttes de la solution, apparaît une zone rougeâtre dispa-

raissant immédiatement, jusqu'à ce que, finalement, une coloration rose envahisse le liquide tout entier.

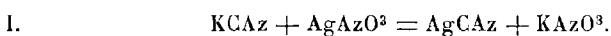
En présence de sels métalliques colorés ou de sels réagissant également avec le chromate, la méthode devient inapplicable. Elle est surtout employée pour la détermination rapide de la teneur en chlore d'un mélange de chlorure de potassium et de chlorure de sodium (voy. Dosage des alcalis dans les silicates et Analyse indirecte, dans le Ch. VII).

2. — Dosage de l'argent.

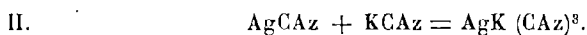
Le dosage de l'argent est effectué en solution neutre; on mélange celle-ci avec du chromate de potassium, puis on ajoute en léger excès une solution normale décime de chlorure de sodium (5,85 gr. par litre), jusqu'à disparition de la coloration rouge et avec l'azotate d'argent on titre en retour comme il a été dit précédemment.

c. Dosage de l'acide cyanhydrique d'après Liebig.

L'azotate d'argent donne avec une solution de cyanure de potassium alcaline ou neutre un précipité blanc de cyanure d'argent :



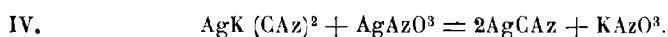
Ce précipité se dissout dans un excès de cyanure de potassium, en se transformant en cyanure d'argent et de potassium :



Le précipité qui se produit au début dans la solution du cyanure se redissout donc tant qu'il y a encore dans le liquide la quantité de cyanure de potassium nécessaire pour la dernière réaction :



Mais dès que cette transformation est complète, la première goutte d'azotate d'argent ajoutée en plus produit dans la solution un trouble persistant par suite de la réaction :



Si, par conséquent, on ajoute à la solution de cyanure de potassium une solution neutre d'azotate d'argent¹ jusqu'à l'apparition du trouble persistant, on a consommé 1 atome d'argent pour 2 molécules de cya-

¹ On prépare cette solution en dissolvant à un litre 17,5-18 gr. d'azotate d'argent cristallisé, puis déterminant le titre avec une solution de sulfocyanure d'ammonium d'après la page 111 et ajoutant la quantité d'eau nécessaire pour avoir une solution normale décime. $\text{AgAzO}_3 = 169,97$.

nogène ; 107,934 parties Ag indiquent 52,08 parties CAz. 1 centimètre cube d'une solution normale décime d'argent correspond donc à 0,005208 gr. CAz ou à 0,043038 gr. KCAz.

Pour effectuer le titrage, on dissout dans un ballon d'ERLENMEYER 0,5-0,6 gr. du cyanure dans 100 centimètres cubes d'eau et on ajoute un peu de lessive de potasse. En faisant continuellement tourner le ballon tenu au-dessus d'un morceau de papier noir, on ajoute goutte à goutte l'azotate d'argent, jusqu'à l'apparition du trouble persistant.

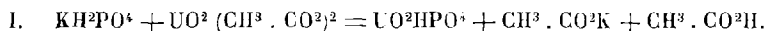
L'acide prussique libre est sursaturé avec une lessive de potasse et dosé de la même manière. 1 centimètre cube de solution normale décime d'azotate d'argent = 0,00544 gr. HCAz.

On peut rendre le point final de la réaction plus facile à reconnaître de la manière suivante : on titre en solution ammoniacale et l'on ajoute quelques gouttes d'une solution aqueuse à 20 p. 100 d'iodure de potassium.

Comme l'iodure d'argent est soluble dans l'iodure de potassium, mais insoluble dans l'ammoniaque, il ne peut se produire un trouble jaunâtre persistant qu'après la transformation de tout le cyanure en cyanure d'argent et de potassium (d'après l'équation II). On reconnaît très nettement la fin de la réaction à l'apparition de ce trouble.

II. — Dosage de l'acide phosphorique.

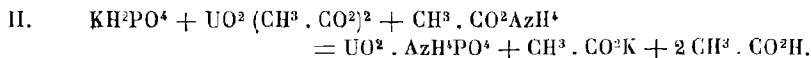
Les phosphates en solution neutre ou légèrement acide sont précipités à l'ébullition par l'acétate d'uranyle, dans le sens de l'équation :



Le phosphate d'uranyle jaune, insoluble dans l'acide acétique, se dissout dans l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique. Si ces acides sont présents (comme cela a toujours lieu lors de l'analyse des substances dans lesquelles il s'agit de doser l'acide phosphorique (voy. Ch. VI, Analyse des engrais), on doit faire disparaître leur action nuisible en ajoutant une quantité suffisante d'acétate d'ammonium :



Mais en présence de sels ammoniacaux, les phosphates réagissent de la manière suivante avec la solution d'uranyle :



Le précipité de phosphate d'uranyle et d'ammonium insoluble dans l'acide acétique, qui se forme, est également coloré en vert jaune.

Pour titrer l'acide phosphorique, on mélange donc la solution acide du phosphate à essayer avec de l'acétate d'ammonium et l'on ajoute la solution d'acétate d'uranyle, jusqu'à ce que tout l'acide phosphorique soit transformé en phosphate d'ammonium et d'uranyle.

On reconnaît la fin de la réaction en se servant comme indicateur du ferrocyanure de potassium, avec lequel les sels d'uranyle donnent une coloration brune intense. La solution à titrer ne peut donc être colorée par l'indicateur que dès que tout le phosphate a été décomposé par la solution d'uranium.

Cependant, comme le précipité de phosphate d'ammonium et d'uranyle réagit lui-même avec le ferrocyanure de potassium, un échantillon prélevé sur la solution doit être essayé à la touche avec l'indicateur (voy. p. 83).

Par suite de nombreuses circonstances secondaires, sur lesquelles nous ne pouvons pas ici nous étendre longuement, le précipité uranique n'offre pas toujours une composition constante. On ne peut donc pas, pour la fixation du titre de la solution d'uranium, simplement transformer un volume mesuré en oxyde uranoso-uranique, U^2O^3 , par évaporation et calcination, puis avec ce dernier calculer la teneur en uranium et maintenant poser 1 atome U = 1 molécule H^3PO^3 . Il vaut mieux avec la solution d'uranium titrer exactement une quantité déterminée de KH^2PO^3 ou de $Ca^3(PO^3)^2$, en procédant comme pour les analyses dont il sera question ultérieurement et déterminer ainsi immédiatement le « titre pour H^3PO^3 ou P^2O^5 ». On dit alors que l'on détermine la *valeur empirique de la solution d'uranium*.

1 molécule KH^2PO^3 (136,17) = 1 molécule H^3PO^3 (98) = 1/2 molécule P^2O^5 (71). 1 molécule $Ca^3(PO^3)^2$ (310,39) = 2 molécules H^3PO^3 (196) = 1 molécule P^2O^5 (142).

Pour appliquer la méthode, on a besoin des solutions des réactifs suivants :

1. *Solution d'uranium*. — 100 grammes d'acétate d'uranyle, $UO^2(CH^3.CO^2)^2 + 2H^2O$, sont finement broyés avec addition de 15 centimètres cubes d'acide acétique à 33 p. 100, puis dissous à un volume de 2,5 litres environ et le précipité qui se forme est, au bout de quelques jours, séparé par filtration. 1 centimètre cube correspond approximativement à 5 milligrammes P^2O^5 .

2. *Solution d'acétate d'ammonium*. — On dissout dans l'eau à un litre, en ajoutant 100 centimètres cubes d'acide acétique à 33 p. 100, 100 grammes d'acétate d'ammonium.

3. *Ferrocyanure de potassium en poudre*.

Fixation du titre. — On emploie dans ce but une des deux dissolutions suivantes :

1. *Solution de phosphate de calcium dans l'acide azotique.* — On dissout dans aussi peu que possible d'acide azotique 5,465 gr. $\text{Ca}^3(\text{PO}^3)^2$ (= 2,5 gr. P^2O^5), la solution est étendue à 1 litre avec de l'eau et dans 25 centimètres cubes on détermine la teneur en P^2O^5 , par précipitation au moyen de la mixture molybdique (voy. Ch. V).

2. *Solution de phosphate monopotassique, KH^2PO^4 .* — On dissout dans l'eau à un litre 19,17 gr. du sel (= 10 gr. P^2O^5) et on détermine le titre par la méthode pondérale.

50 centimètres cubes de la solution de phosphate de potassium ou de calcium sont mélangés dans un ballon d'ERLENMEYER avec 100 centimètres cubes de la solution d'acétate d'ammonium. Cela fait, on ajoute d'abord à froid une quantité de la solution d'uranium correspondant approximativement à la teneur supposée en P^2O^5 et on verse ensuite de la même solution par 0,5 cm³, jusqu'à ce que une goutte de la solution, prélevée après chaque addition à l'aide d'une baguette de verre pointue, ne réagisse plus avec le ferrocyanure de potassium. A cet effet, on dépose un petit grain de ce sel dans le milieu de la goutte déposée sur une plaque de porcelaine blanche.

S'il se produit une tache brun rougeâtre, on chauffe pendant quelques minutes sur un bain-marie porté à 80-90° et on renouvelle l'essai. L'apparition instantanée de la coloration indique la fin de la réaction. S'il n'en est pas ainsi, on doit continuer l'addition de la solution d'uranium jusqu'à ce que la coloration se produise.

L'expérience doit être répétée plusieurs fois.

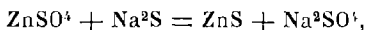
Exemples. — Pour le dosage de l'acide phosphorique dans les *phosphates du potassium, du sodium et de l'ammonium*, on dissout ces derniers dans une quantité d'eau telle que dans 100 centimètres cubes il y ait approximativement 1 gramme P^2O^5 , que par conséquent la concentration de cette solution soit à peu près égale à celle de la solution de KH^2PO^4 employée pour la fixation du titre. On dissout le *phosphate de calcium* dans de l'acide azotique étendu, on ajoute à froid de l'ammoniaque jusqu'à production d'un trouble persistant et l'on fait disparaître ce dernier avec un peu d'acide acétique. Maintenant, on ajoute 10 centimètres cubes de solution d'acétate d'ammonium. Dans ce cas, la solution doit contenir dans 100 centimètres cubes environ 0,25 gr. P^2O^5 , elle doit par conséquent également correspondre à la solution de $\text{Ca}^3(\text{PO}^3)^2$ employée pour la fixation du titre.

- Dans tous les cas, le titrage est effectué comme il est indiqué plus haut.

Comme l'acétate ferrique et l'acétate d'aluminium sont insolubles dans l'acide acétique et incomplètement décomposables par l'acétate d'uranyle, ils doivent être éliminés avant le titrage, ce que l'on fait en ajoutant à 200 centimètres cubes de l'extrait aqueux 50 centimètres cubes de la solution d'acétate d'ammonium. Le précipité est séparé par filtration sur un filtre sec et le titrage est effectué à chaque fois avec 50 centimètres cubes du liquide filtré⁴, en procédant comme il a été indiqué.

3. — Dosage du zinc.

Le zinc peut être précipité en solution ammoniacale par le sulfure de sodium et la fin de la réaction :



peut être reconnue par un essai à la touche, en employant un indicateur convenable donnant une coloration avec le sulfure de sodium.

Comme d'autres métaux influencent l'exactitude du titrage, ils doivent être préalablement éliminés. Pour cette raison, il ne sera question de cette méthode que dans le Chapitre VI (à propos de la blende).

E. — Méthodes acidimétriques et alcalimétriques.

Les acides et les bases s'unissent suivant des proportions pondérales définies pour donner naissance à des sels neutres (voy. p. 46). Si l'on parvient, en employant un indicateur convenable, à rendre visible le point final de la réaction, dont l'observation n'est pas possible directement, on peut baser sur cette réaction deux sortes de méthodes : à l'aide des solutions de bases de richesse déterminée titrer des corps neutralisables par ces bases — c'est-à-dire avoir recours à des *méthodes acidimétriques* — et à l'aide d'acides de richesse connue doser des corps à réaction basique — c'est-à-dire employer des *méthodes alcalimétriques*.

*Pour appliquer ces méthodes, qui sont fréquemment usitées, on a besoin des indicateurs et des liquides titrés suivants :

Indicateurs.

a) *Matière colorante du tournesol.* — On épuise trois fois avec de l'alcool à 96 p. 100 le tournesol du commerce et l'on rejette l'extrait conte-

⁴ Ces 50 centimètres cubes contiennent 40 centimètres cubes de la solution du phosphate.

nant une matière colorante violette, qui empêche de reconnaître la réaction finale. Le résidu est mis en digestion avec six fois son poids d'eau, la solution filtrée est partagée en deux parties égales, dont l'une est colorée en rouge par addition goutte à goutte d'acide sulfurique très étendu et ensuite réunie à l'autre partie. La solution ainsi obtenue est conservée dans des flacons imparfaitement bouchés avec du coton. Elle est colorée en bleu par les substances à réaction alcaline, en rouge vineux par l'acide carbonique et en rouge pelure d'oignon par les acides forts.

b) *Orange de méthyle*. — On en dissout 0,02 gr. dans 100 centimètres cubes d'eau chaude, on laisse refroidir et on filtre pour séparer ce qui a pu ne pas se dissoudre. Avec les acides forts, la solution jaunâtre se colore en rouge intense. Cet indicateur est pour ainsi dire insensible vis-à-vis l'acide carbonique (voy. p. 136), mais il ne peut pas être employé en présence d'acides très faibles, surtout d'acides organiques.

c) *Phénolphtaléine*. — On emploie une solution à 10 p. 100 dans de l'alcool à 96 p. 100. En solution neutre ou acide, la phénolphthaléine est incolore, les substances à réaction alcaline la colorent en rouge. Elle est sensible à l'acide carbonique et ne peut pas être employée en présence de sels d'ammonium.

Liqueurs titrées.

Bases et sels.

Solution de potasse normale décime = 5,616 gr. KOH par litre.

Ammoniaque normale décime = 1,706 gr. NH_3 par litre.

Chlorure de baryum normal décime = 12,218 $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ par litre (approximativement).

Acides.

Acide sulfurique normal décime = 4,904 gr. H_2SO_4 par litre.

Acide chlorhydrique normal décime = 3,6461 gr. HCl par litre.

Acide oxalique normal décime = 6,3025 gr. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ par litre.

Dans les exemples que nous allons donner, ces solutions sont supposées exactement normales décimes pour les raisons suivantes : L'emploi de pareilles solutions simplifie beaucoup les calculs, l'étudiant, par les exemples antérieurs, a déjà appris à travailler avec des solutions approximativement normales décimes (ou 1/20 normales) et à effectuer les calculs qu'elles nécessitent, et dans ce qui suit il apprendra

précisément à apprécier l'avantage du système expliqué à la page 55. Les calculs se réduisent au minimum.

1. — Préparation et fixation du titre de l'acide sulfurique et de la solution de potasse.

1. *Acide sulfurique.* — Pour l'obtenir, on prépare un acide sulfurique pur dilué, en mélangeant 5 volumes d'eau avec environ 1 volume d'acide sulfurique concentré. Après refroidissement complet, on détermine le poids spécifique de cette solution et dans une table on recherche la teneur pour cent en H^2SO^4 qui correspond au poids spécifique trouvé. On calcule ensuite combien de centimètres cubes de l'acide dilué correspondent au poids normal décime, par conséquent à 4,904 gr. H^2SO^4 et aura ensuite à étendre ce volume à un litre avec de l'eau.

Si l'acide a, à 15°, pour poids spécifique 1,120, il contient 17,01 p. 100 en poids H^2SO^4 ; 100 grammes de l'acide dilué contiennent donc 17,01 gr. H^2SO^4 . Comme 1 centimètre cube pèse 1,12 gr. il contient par conséquent (d'après la proportion $100 : 17,01 = 1,12 : x$) 0,19501 gr. H^2SO^4 . Maintenant, 1 litre de l'acide normal décime doit contenir 4,904 gr. : c'est-à-dire que, pour obtenir cet acide, on doit étendre avec de l'eau à un litre (d'après la proportion $0,19501 : 1 = 4,904 : x$) $\frac{4,904}{0,19501} = 25,741$ centimètres cubes de l'acide étendu.

Mais, faisant tout à fait abstraction de ce que la détermination du poids spécifique ne peut pas être parfaitement exacte, cette manière de procéder est tout à fait défectueuse, parce que de nombreuses causes d'erreur¹ empêcheraient d'obtenir une solution exactement normale décime.

Pour cette raison, on prépare une solution un peu plus concentrée, on en détermine le titre en procédant comme il va être indiqué et on ajoute la quantité d'eau qui est nécessaire pour obtenir la solution normale décime.

Il est convenable d'employer en plus la centième partie de la quantité exactement calculée, c'est-à-dire dans l'exemple précédent 0,26 centimètre cube d'acide étendu, et avec de l'eau bouillie on porte le volume à 1 000 centimètres cubes. Après avoir bien mélangé, la solution ainsi préparée est abandonnée à elle-même provisoirement dans le ballon jaugé.

2. *Solution de potasse.* — Elle doit être exempte de carbonate de

¹ Pipettes, burettes et ballons jaugés non gradués ou jaugés les uns sur les autres, etc.

potassium ; elle doit par conséquent être préparée et conservée autant que possible à l'abri du contact de l'air. Comme en outre l'hydroxyde de potassium même le plus pur contient du carbonate ou qu'il attire l'eau et l'acide carbonique de l'air, il est tout à fait impossible, en pesant 5,616 gr. KOH et étendant avec de l'eau à un litre, de préparer une solution normale décime.

C'est pour cela qu'on prépare une solution plus concentrée dont on détermine le titre et qu'avec la quantité d'eau calculée on étend de façon à obtenir une liqueur normale décime.

Il est convenable de préparer à la fois 5 litres de la solution, en procédant de la manière suivante : Dans un mortier en porcelaine à parois lisses, préalablement chauffé, on broie en poudre aussi fine que possible de l'hydroxyde de potassium pur et on en pèse 40 grammes aussi rapidement que possible sur une balance à tare ; on introduit cette quantité dans une éprouvette graduée haute et étroite, munie d'un bouchon à l'émeri, on ajoute environ 350-400 centimètres cubes

d'alcool absolu et, après avoir bouché l'éprouvette, on agite vivement sans interruption. Au bout d'une demi-heure à une heure, tout l'hydroxyde de potassium est dissous. Maintenant, on laisse déposer le résidu formé de sels de potassium, en plaçant le vase à l'abri de la lumière solaire.

La solution claire doit maintenant être portée dans un ballon jaugé aussi exactement que possible au volume de 5 litres, en évitant autant que possible le contact de l'air. On procède dans ce but de la manière suivante : Le ballon jaugé est muni d'un bouchon en caoutchouc *a* (fig. 4), percé de deux trous, qui porte un tube de verre *b*, courbé à angle droit, ne descendant qu'à une faible distance au-dessous du bouchon, et un autre tube *cd* élargi supérieurement, coupé inférieurement en biseau et qui descend assez bas dans le col du ballon.

Sur le fond de la partie élargie *d*, on a placé préalablement une petite plaque de porcelaine *e* percée de petits trous, comme celle d'un creuset de Gooch et par-dessus cette plaque on dispose une couche d'amiante comme il est dit à la page 33.

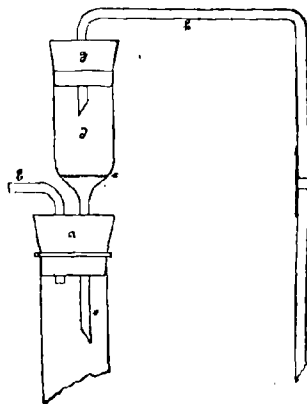


Fig. 4. — Dispositif pour la préparation de la solution de potasse.

Maintenant, on ferme *d* avec un bouchon en caoutchouc *g*, percé d'un trou, dans lequel est fixé un tube *h* deux fois recourbé à angle droit, ne descendant qu'à une faible distance au-dessous du bouchon et coupé obliquement en ce point. Son extrémité libre est reliée, au moyen du tube en caoutchouc *i*, avec le tube de verre *k* et le tube *b* avec la pompe aspirante.

Après avoir aspiré, on approche du tube *k*, en la soulevant l'éprouvette remplie de solution alcoolique de potasse, on introduit alors *k* dans celle-ci et en, évitant autant que possible d'entraîner le précipité, on aspire le liquide aussi rapidement que possible, de façon à le faire arriver dans le ballon en traversant le filtre. Ce qui reste dans l'éprouvette est rejeté.

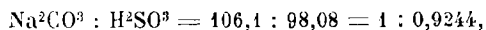
Maintenant, on arrête l'action de la pompe, en ouvrant très lentement le robinet de réglage qui se trouve sur le flacon intermédiaire (voy. p. 34), on supprime la communication avec *b*, on enlève le bouchon *a* avec le tube qu'il porte et on remplit rapidement avec de l'eau distillée jusqu'à la marque de cinq litres.

Après avoir bouché le ballon jaugé, on mélange bien son contenu par agitation et on conserve le ballon bouché.

3. *Détermination du rapport de la solution de potasse à l'acide sulfurique.* — Des deux dissolutions, on prélève avec précaution 100 centimètres cubes, que l'on verse sans en perdre dans des ballons jaugés de 100 centimètres cubes absolument secs, après quoi on bouche immédiatement les vases dans lesquels les dissolutions sont conservées. Maintenant, avec l'acide et avec la soude on remplit deux burettes également sèches et on détermine comme il suit les rapports des deux dissolutions entre elles :

20-30 centimètres cubes de l'acide sont mélangés dans un ballon d'ERLENMEYER avec 5 gouttes de *phénolptaléine* et ensuite titrés au rouge avec la solution de potasse. Il est convenable d'ajouter intentionnellement 2 ou 3 gouttes de soude en trop, puis de décolorer en ajoutant de l'acide sulfurique et de revenir au rouge avec une goutte de soude. L'expérience doit être répétée plusieurs fois. Du reste, les règles qui ont été indiquées à la page 62 conviennent ici également.

Détermination de la teneur de l'acide sulfurique. — On procède dans ce but de la manière suivante : On détermine combien de centimètres cubes d'acide sulfurique sont nécessaires pour la neutralisation d'une quantité déterminée de carbonate de sodium et d'après l'équation :



on calcule la quantité de H^2SO^4 contenue dans les centimètres cubes employés.

Pour préparer du carbonate de sodium absolument pur, on procède comme il suit : Dans un creuset de platine placé dans une position inclinée, on chauffe au rouge commençant, en brassant avec une baguette de platine, 2-3 grammes de bicarbonate de sodium pulvérisé, exempt de chlore et d'acide sulfurique, en continuant le chauffage jusqu'à cessation du dégagement gazeux, lequel se manifeste par un mouvement de la poudre fine, résultant de l'expulsion d'acide carbonique et d'eau. On triture de nouveau la poudre encore chaude, on la remet dans le creuset et on recommence les mêmes opérations jusqu'à ce que la poudre ne diminue plus de volume. On répartit ensuite la poudre encore chaude dans quatre ou cinq tubes à pesées munis, de bouchons à l'émeri et l'on place ces tubes dans l'exsiccateur.

On peut aussi chauffer le bicarbonate à 300° pendant une demi-heure à une heure au bain de sable ou au bain d'air et pour le reste on procède ensuite comme il vient d'être dit.

Pour chaque essai, on pèse par différence 0,20-0,22 gr. dans un ballon d'ERLENMEYER, on humecte la masse avec un peu d'eau, on mélange la bouillie ainsi obtenue avec 5 gouttes de phénolphtaléine, on ajoute avec la burette environ 40 centimètres cubes d'acide sulfurique, qui dissout la masse en produisant une vive effervescence et, après addition d'environ 50 centimètres cubes d'eau chaude, on maintient le liquide en ébullition vive pendant 5-10 minutes. Si le liquide redevient rouge, c'est qu'on n'a pas encore ajouté assez d'acide sulfurique ; dans ce cas, on procède à une nouvelle addition de cet acide et on fait bouillir de nouveau.

La solution restant finalement incolore est maintenant, en vue de la détermination de l'excès de l'acide sulfurique, titrée en retour de la façon indiquée précédemment avec la solution de potasse, et avec le volume employé de cette solution on calcule l'acide sulfurique ajouté en excès.

5. *Calcul de la teneur et mise au point de l'acide sulfurique.* — Si l'on a employé m cm^3 H^2SO^4 pour la décomposition de a gr. Na^2CO^3 , ces a gr. contiennent $a \times 0,9244$ gr. H^2SO^4 , valeur que nous pouvons désigner par c . Un litre de l'acide contient alors $\frac{c}{m} \times 1000$ gr. H^2SO^4 . Nous désignerons cette valeur par b . D'après la manière dont l'acide a été préparé, b sera plus grand que 4,904.

Il y a encore de l'acide, 900 centimètres cubes, qui renferment par

conséquent $0,9 \times b$ gr. H^2SO^4 . Mais ils doivent contenir $0,9 \times 4,904$ gr. H^2SO^4 . Ils renferment donc $0,9 (b - 4,904)$ gr. H^2SO^4 en plus que ce qui correspondrait à une solution normale décime.

D'après la proportion :

$$4,904 : 1000 = 0,9 (b - 4,904) : x,$$

on trouve que la quantité d'eau à ajouter aux 900 centimètres cubes est égale à $\frac{900 (b - 4,904)}{4,904}$ centimètres cubes¹ (voy. p. 58). On ajoute cette quantité d'eau avec une burette aux 900 centimètres cubes restants, on agite convenablement et on a ainsi l'acide sulfurique normal décime.

6. *Mise au point de la solution de soude.* — On détermine encore une fois le rapport entre la solution de soude et l'acide sulfurique, mais en employant pour cela l'acide normal décime maintenant préparé et le reste de la solution de soude.

Comme cette dernière a été préparée avec une concentration plus forte que celle qui correspond à la solution normale décime, des volumes égaux des deux dissolutions ne se neutralisent pas exactement, mais, il doit être employé moins de solution de soude que d'acide.

Si, maintenant, on a employé, par exemple, pour 25 centimètres cubes d'acide sulfurique normal décime 22,13 cm³ de lessive de potasse, il faudrait ajouter à ces derniers $25 - 22,13 = 2,87$ cm³ d'eau pour obtenir un volume qui neutralise exactement 25 centimètres cubes de l'acide. Cette solution est alors également normale décime.

Si l'on désigne par d la différence précédente, la quantité d'eau à ajouter aux 4900 centimètres cubes restants de la solution de potasse serait $x = \frac{4900 \times d}{25}$ cm³.

On ajoute ici également la quantité d'eau nécessaire à la solution de potasse qui se trouve dans le ballon jaugé, on agite et l'on a maintenant la solution de potasse normale décime.

Conservation des deux solutions. — On verse rapidement la solution de potasse dans un flacon de verre de 6 litres environ de capacité, préalablement desséché avec le plus grand soin; ce flacon est muni d'un bouchon percé de deux trous, dont l'un est traversé par un tube-siphon destiné à l'écoulement de la solution et l'autre par un tube ouvert, mis en communication avec un tube à chaux sodée, qui ne doit pas être placé au-dessus du flacon.

¹ Il est convenable de remplacer, dans le cas présent, la méthode de travail décrite pages 58 et 59 par celle qui est indiquée plus haut, parce qu'ici il faut en général plus de 50 centimètres cubes pour la fixation du titre.

La burette destinée à recevoir la lessive de potasse peut, comme le montre la figure 5, être fermée par un bouchon creux usé à l'émeri, légèrement graissé, qui est solidement fixé sur la burette. Le tube *a* est relié au siphon du flacon au moyen d'un tuyau en caoutchouc aussi court que possible et pourvu d'un robinet à pince; le tube *b* communique avec un tube à chaux sodée. Tout l'appareil est fixe. Lors du premier emploi de l'appareil, on remplit le siphon, après avoir ouvert la pince, en soufflant; chaque fois que l'on s'en sert, on fait couler la solution en ouvrant le robinet à pince et après que l'on s'en est servi, on écoule la solution qui peut rester de façon que son niveau descende au-dessous de la graduation, mais sans l'éliminer complètement. Avant de lire le niveau du liquide, il faut veiller à ce qu'il ne s'écoule plus rien du petit tube *a*, qui doit se trouver à environ 3-4 millimètres de la paroi de la burette. Si, une goutte est restée adhérente, on l'élimine par une légère pression exercée sur la partie comprise entre la burette et le robinet à pince.

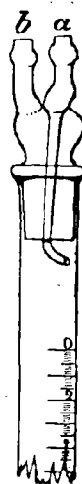


Fig. 5. — Mode de fermeture d'une burette pour solution normale de potasse.

Il est convenable de conserver l'acide sulfurique dans un flacon sec, muni d'un siphon. La branche d'écoulement de ce dernier peut être fermée à l'aide d'un robinet à pince. L'acide est écoulé dans la burette suivant les besoins.

2. — Préparation et mise au point de l'ammoniaque normale décime.

D'une ammoniaque liquide, dépouillée d'acide carbonique par distillation sur de la chaux, on détermine le poids spécifique, puis on recherche dans une table la teneur correspondante en ammoniac et on calcule ensuite le nombre des centimètres cubes qui doivent être prélevés et étendus à un litre. Si le poids spécifique est égal, par exemple, à 0,9593, l'ammoniaque dont on dispose est à 10 p. 100, 1 centimètre cube contient alors $0,9593 \times 0,1 = 0,09593$ gr. AzH³. Comme 1,706 d'ammoniac correspondant au poids normal décime, on aurait par suite à mesurer $\frac{1,706}{0,09593} = 17,78$ cm³ et à les étendre ensuite à un litre avec de l'eau bouillie.

Au lieu de cette quantité, on prend environ 19 centimètres cubes, que l'on étend à un litre avec de l'eau bouillie¹, puis on détermine le

¹ Il convient également ici de préparer une grande quantité de la liqueur titrée, soit environ 5 litres.

titre avec l'acide sulfurique normal décime, en opérant à froid, comme il a été déjà dit, et se servant du tournesol comme indicateur¹, et on calcule ensuite la quantité d'eau à ajouter.

L'ammoniaque ainsi préparée est pour ainsi dire insensible à l'acide carbonique de l'air, mais il est convenable de la conserver et de s'en servir comme la solution de potasse.

3. — Acide chlorhydrique normal décime.

On part d'un acide chlorhydrique avec un poids spécifique de 1,10 et on procède pour le reste comme en 1 et 2.

4. — Acide oxalique normal décime.

On pèse un peu plus que le poids normal décime, c'est-à-dire 7 grammes environ, et l'on dissout à un litre.

Pour déterminer le titre et de l'acide chlorhydrique et de l'acide oxalique, on les compare, en procédant comme il a été dit, avec la solution de potasse normale décime et l'on calcule la quantité d'eau à ajouter.

5. — Chlorure de baryum.

On emploie une solution approximativement normale décime, et dans ce but on dissout à un litre 12,2 gr. de chlorure de baryum cristallisé ($\text{BaCl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$). Le titre n'a pas besoin d'être exactement connu.

Indépendamment de la méthode indiquée pour la fixation du titre des acides et des bases dont il vient d'être question, il en a été proposé un très grand nombre d'autres. Parmi ces méthodes, nous ne mentionnerons que la suivante : Au lieu d'employer la soude comme point de départ, on a recours à l'argent et l'on procède comme il suit : On prépare une solution normale décime d'argent (voy. p. 110 et 119), à l'aide de cette solution, on prépare l'acide chlorhydrique normal décime (voy. la méthode de la page 112), à celui-ci on mesure la solution de soude et l'ammoniaque et à la première l'acide oxalique et l'acide sulfurique.

Il est convenable de conserver de grandes quantités des liqueurs

¹ Il faut une certaine habitude pour reconnaître le passage de la coloration du rouge au bleu (et inversement), lorsqu'on emploie le tournesol. Il est convenable d'opérer de la façon suivante : on titre avec l'ammoniaque au bleu parfaitement net, puis on revient au rouge, en ajoutant de l'acide goutte à goutte, et maintenant on titre en retour avec l'ammoniaque, jusqu'à production d'une coloration rouge vineux, qui indique le point neutre, que l'on finit par reconnaître avec une netteté parfaite en répétant fréquemment l'opération.

titrées dans des flacons munis d'un siphon, qu'éventuellement on met d'une façon permanente en communication avec les burettes.

Pour les usages techniques, on emploie fréquemment des solutions plus concentrées, par exemple, demi-normales, de la préparation desquelles il sera question dans le Chapitre VI.

APPLICATIONS

A. — Méthodes acidimétriques.

La détermination des acides libres ou des sels acides est très simple. On mélange un volume mesuré ou la solution aqueuse d'une quantité déterminée de l'acide ou du sel avec de la phénolphthaléine ou du tournesol et l'on titre comme il a été indiqué précédemment avec la solution de soude ou l'ammoniaque.

1. - Solutions aqueuses d'acides.

Il est convenable de mesurer pour l'essai un volume de ces liquides tel que l'on doit employer pour leur neutralisation 30-40 centimètres cubes d'une solution alcaline normale décime¹.

Il vaut mieux, de l'acide sulfurique concentré qui doit être essayé, peser la quantité nécessaire pour cela.

Pour mesurer l'acide fluorhydrique qu'il s'agit d'essayer, il est convenable de se servir d'un creuset de platine muni d'une marque gra-

¹ S'il s'agit, par exemple, de déterminer la teneur d'un acide chlorhydrique, on devra soumettre à l'essai, parce que 1 centimètre cube de solution de potasse correspond à 0,003646 gr. HCl, un volume qui contienne 0,11-0,154 gr. HCl.

Pour trouver dans combien de centimètres cubes de l'acide étendu à essayer est contenue cette quantité de HCl, on détermine le poids spécifique et on cherche dans une table la teneur correspondante. On a, par exemple, un acide du poids spécifique 1,06, qui correspond, d'après la table, à une teneur en HCl de 12,2 p. 100 en poids. 1 centimètre cube de cet acide pèse alors 1,06 gr. et contient (d'après la proportion $100 : 12,2 = 1,06 : x$) 0,1293 gr. HCl. Comme maintenant il faut prendre pour l'essai 0,11-0,15 gr. HCl, on a — d'après les proportions $1 : 0,1293 = x : 0,11$ (ou 0,15) — à mesurer 0,85 (ou 1,16) cm³ de l'acide. Au lieu de cela, on prend une quantité 10 fois plus grande, que l'on arrondit au contenu de la pipette à volume constant la plus convenable, par conséquent dans ce cas à 10 centimètres cubes, puis on étend à 500 centimètres cubes et l'on titre des quantités de 50 centimètres cubes.

Si l'on avait alors employé pour la neutralisation de 50 centimètres cubes 35, 40 centimètres cubes de solution de potasse, il y aurait dans 1 centimètre cube de l'acide $35,4 \times 0,003646 = 0,1292$ gr. HCl. Cet acide serait par conséquent à 12,92 p. 100 en volume, c'est-à-dire que dans 100 centimètres cubes il y a 12,92 gr. HCl.

Si l'on veut convertir cette teneur en volume en la teneur en poids pour 100, il faut déterminer *exactement* le poids spécifique. Si d = le poids spécifique, il y a dans d gr de l'acide étendu 0,1292 gr HCl, l'acide est par conséquent à $\frac{12,92}{d}$ pour 100 en poids.

vée. Le volume correspondant à la marque a été préalablement déterminé par pesée avec de l'eau. La dilution avec de l'eau et le titrage ont lieu dans une capsule en porcelaine paraffinée.

2. — Acides fumants.

Si l'on a à essayer de l'acide azotique ou de l'acide sulfurique fumants, on se sert pour leur pesée de la *pipette à boule de LUNGE-REY* (fig. 6). L'espace sphérique *b* peut être fermé par les deux robinets *a* et *c*, qui doivent être tenus parfaitement étanches, sans graissage. La

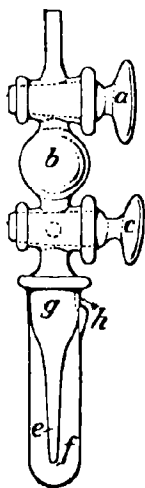


Fig. 6. — Pipette à boule de Lunge-Rey.

pointe inférieure *e* peut être fermée au moyen du tube de verre *f*, qui est usé à l'émeri sur *g*. Comme les flacons compte-gouttes que l'on connaît, *f* est pourvu dans la partie usée d'une petite ouverture pour l'air, qui correspond à une rainure ménagée sur la pipette. Celle-ci, préalablement nettoyée avec soin et desséchée, est d'abord pesée vide dans un petit gobelet de verre. On enlève ensuite *f*, on ouvre le robinet *a*, puis, le robinet *c* étant fermé, on aspire de façon à produire un vide en *b* et l'on ferme *a*. Après avoir plongé *e* dans l'acide, on ouvre doucement le robinet *c* et on ne laisse pas monter l'acide tout à fait jusqu'à ce robinet, pendant que les vapeurs remplissent la boule *b*, après avoir fermé *c*, on nettoie *e* extérieurement, on remet *f* en place (la communication avec l'air existant), on ferme en tournant *f* l'ouverture donnant accès à l'air et maintenant on pèse de nouveau. Cela fait, après

avoir enlevé *f*, on introduit *e* dans de l'eau, on ouvre *c* et on laisse le contenu s'écouler lentement. Par le robinet *a*, on verse ensuite un peu d'eau dans *b* et au bout de quelques instants on lave complètement¹.

On titre le liquide directement ou on l'étend à un certain volume et on détermine la teneur dans une partie aliquote.

On pèse l'*anhydride* et l'*acide sulfurique fumant* dans des boules de verre à minces parois et de 2 centimètres environ de diamètre. L'acide y est aspiré, puis les deux orifices sont fermés par fusion et la boule placée dans l'eau y est brisée.

¹ Lorsqu'on pèse un acide très fumant, il peut arriver que pendant cette opération il s'échappe une gouttelette de *e*. Il est alors convenable, lors de la pesée à vide de la pipette, de peser en même temps en *f* un peu d'eau, dont la quantité ne doit pas cependant être assez grande que *e* puisse y plonger.

3. — *Acides solides.*

Des acides solides à l'état ordinaire, comme l'acide oxalique, on pèse 1/100 du poids normal (voy. p. 57) et, après dissolution dans l'eau, on titre comme il est indiqué à la page 126. Ou bien on emploie cinq fois ce poids, on dissout dans l'eau, on étend à 250 centimètres cubes et on titre à chaque fois 50 centimètres cubes.

4. — *Acides gazéiformes.*

S'il s'agit de la détermination d'un acide gazéiforme dans un mélange gazeux, on peut faire agir un volume mesuré sur un volume mesuré et en excès d'une base titrée et titrer en retour avec un acide le reste de base non neutralisé (voy. Dosage de l'acide carbonique dans l'air, Chap. III).

5. — *Sels acides.*

Si l'on a à analyser des sels acides, des bisulfates, par exemple, on titre également de la façon indiquée la solution aqueuse d'une quantité déterminée, qu'il convient de prendre égale à 1/100 du poids normal. L'essai du bisulfate de sodium est décrit avec détails dans le Chapitre VI.

B. — Méthodes alcalimétriques.

Lorsqu'il s'agit de déterminer des bases libres ou des combinaisons à réaction alcaline au moyen d'acides de richesse connue, les opérations sont généralement plus compliquées que pour les cas dont il vient d'être question.

Les déterminations titrimétriques d'alcalis caustiques et de carbonates alcalins purs sont simples et la manière de procéder peut en quelque sorte se déduire de ce qui a été dit précédemment (p. 126, 127). Mais comme dans certaines circonstances il y a lieu d'apporter au titrage différentes modifications dont il n'a pas encore été question, tous les cas rentrant dans cette catégorie de déterminations seront successivement expliqués dans les pages suivantes.

Relativement aux calculs nécessaires, il ne faut pas oublier que les solutions employées sont des liqueurs normales décimes, que par conséquent leur valeur se déduit des proportions stœchiométriques (voy. p. 55), et que 1 centimètre cube d'acide et 1 centimètre cube d'alcalis se correspondent.

1. — *Hydroxydes et oxydes purs.*

a) *Hydroxydes de potassium et de sodium.*

Comme ces corps attirent l'acide carbonique de l'air, ils sont toujours mélangés de carbonates au moment de l'essai, qui doit alors être effectué d'après les indications données en 4 à la page 137.

La pesée a lieu dans des vases fermés.

b) *Ammoniaque.*

1. — *Ammoniaque libre.*

Le dosage de l'ammoniaque libre est pratiqué comme il est dit à la page 129. Ce dosage est important pour l'analyse de l'eau du gaz, au sujet de laquelle nous renvoyons au Chapitre VI.

2. — *Ammoniaque combinée.*

Si dans un volume mesuré et en excès d'acide titré on recueille l'ammoniac pouvant être expulsé de sels ammoniacaux par chauffage avec une base plus forte, on peut titrer en retour par l'ammoniaque la portion d'acide non neutralisée et par conséquent déterminer l'ammoniaque combinée.

On se sert pour la distillation de l'ammoniac d'un ballon à fractionnement de 500 centimètres cubes de capacité environ, dont le tube abducteur, recourbé verticalement par en bas à une distance convenable du ballon, est relié à un récipient approprié. Dans le col du ballon se trouve un bouchon percé d'un seul trou; ce bouchon porte un tube descendant jusqu'à une faible distance du fond du ballon, élargi près de son extrémité supérieure en une boule d'environ 50 centimètres cubes de capacité et pouvant être fermé à l'aide d'un robinet à pince placé sur un bout de tube en caoutchouc reliant entre elles les deux parties dont le tube est formé.

Dans le récipient, on verse un volume mesuré et coloré avec du tournesol de l'acide sulfurique normal décime et dans le ballon on introduit la substance pesée ou sa solution. On fixe ensuite dans le col du ballon le bouchon avec le tube à entonnoir, dans lequel on a préalablement aspiré un volume convenable de lessive de soude à 33 p. 100, puis, ouvrant le robinet à pince, on fait écouler la lessive, après quoi on referme le robinet. Maintenant, on chauffe le ballon, d'abord doucement et finalement jusqu'à l'ébullition et, sans interrompre le chauff-

fage, on distille jusqu'au tiers. On fait ensuite passer à travers l'appareil, tout en chauffant la dissolution, un courant d'air lavé dans de l'acide sulfurique étendu et, après refroidissement, on titre en retour avec de l'ammoniaque le contenu du récipient, opération qu'il est convenable de pratiquer dans le récipient même.

Calcul du volume d'acide à employer :

Chaque molécule AzH^+Cl (53,2), AzH^+AzO^3 (80,1) et 1/2 molécule $(AzH^+)2SO^3$ (66,1) correspondent à 1 molécule AzH^3 (17,01). Les poids normaux centimes des trois corps sont par conséquent 0,532, 0,801 et 0,661, c'est-à-dire que ces quantités donnent à la distillation 0,1701 gr. AzH^3 , qui exigent pour leur neutralisation 100 centimètres cubes d'acide sulfurique normal décime.

On devrait donc mettre dans le récipient un volume de cet acide plus grand que 100 centimètres cubes, mais comme ce serait sans aucun avantage, on prend pour l'essai 4/10 des poids normaux centimes et l'on met dans le récipient 45 centimètres cubes d'acide sulfurique normal décime. On peut aussi dissoudre à 250 centimètres cubes le *double* du poids normal centime et distiller des volumes de 50 centimètres cubes.

c) *Lait de chaux.*

L'essai acidimétrique du *lait de chaux* est effectué de la manière suivante. Dans un ballon d'ERLENMEYER, on chauffe à l'ébullition un volume convenable de la solution agitée avec soin, on dissout à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique titré, on fait bouillir pendant quelques instants et, après addition de phénolphtaléine, on titre en retour avec la solution de soude. On peut aussi doser de la même manière la *chaux caustique* et d'autres oxydes — après les avoir éventuellement additionnés d'eau.

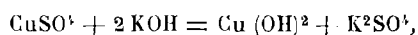
Il est convenable de déterminer le volume à mesurer au moyen d'un essai préliminaire, effectué par titrage de 5 centimètres cubes environ.

2. — *Sels métalliques à réaction neutre.*

Les sels métalliques à réaction neutre solubles dans l'eau sont décomposés par un excès d'hydroxyde de potassium avec séparation des hydroxydes métalliques, mais non avec formation de sels basiques. On peut en déterminer la teneur en métal ou bien en base ou en acide en mélangeant leur solution avec un volume mesuré et en excès de solution de potasse titrée et titrant en retour le reste de l'alcali non combiné à l'acide.

Si l'on a à essayer, par exemple, du sulfate de cuivre, $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ (249,74), il faut se rappeler que 1 molécule de ce sel correspond à 2 molécules KOH, que par conséquent 1,249 est le poids normal centime. Cette quantité exigerait à l'état pur pour sa décomposition 100 centimètres cubes de potasse normale décime. Au lieu de cette quantité, on pèse 0,625, que l'on dissout dans environ 100 centimètres cubes d'eau, puis on verse la solution, en lavant le vase, dans un ballon de 250 centimètres cubes, on y ajoute 45-50 centimètres cubes de potasse normale décime, puis de la phénolphtaléine; on laisse le précipité se déposer, on s'assure si la solution le surnageant est rouge et l'on étend avec de l'eau jusqu'à la marque. Maintenant, on mélange convenablement, en l'agitant, le contenu du ballon et on filtre sur un filtre à plis sec dans un gobelet de verre également sec (voy. la note de la page 116). Lorsqu'il est passé une quantité suffisante de la dissolution, on titre en retour avec de l'acide sulfurique des quantités de 50 centimètres cubes.

Le volume d'acide sulfurique normal décime employé pour ce titrage est, après multiplication par cinq, retranché du volume ajouté de potasse normale décime : on connaît ainsi le volume de solution normale décime de potasse employée pour la décomposition et, d'après l'équation :



on peut calculer la teneur en Cu ou en CuO, ou bien en SO_3 ou en SO_4 .

3. — Carbonates.

Si l'on a à essayer des *carbonates solubles dans l'eau*, l'analyse doit être effectuée à l'aide de la *phénolphtaléine* ou du *tournesol* comme indicateur, d'après la *méthode par reste*, pour les raisons indiquées dans la description donnée de cette méthode à la page 127. On peut cependant, en employant l'*orange de méthyle* comme indicateur, observer à froid directement le point final de la neutralisation et éviter par conséquent le titrage en retour.

Dans ce but, on mélange la solution d'une quantité convenable de la substance avec 5 gouttes d'orange de méthyle et l'on titre au rouge avec l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique¹.

¹ L'orange de méthyle n'est pas absolument insensible à l'acide carbonique : si l'on fait passer un courant lent d'acide carbonique à travers de l'eau colorée par de l'orange de méthyle, la solution jaune pur se colore rapidement en jaune rouge. C'est pour cela que lors de la détermination de carbonates on titre jusqu'à ce qu'on ait obtenu une coloration semblable à celle qu'une solution aqueuse de la matière colorante de même concentration prend sous l'influence d'un courant continu

Les carbonates insolubles dans l'eau, mais *solubles dans les acides*, peuvent être essayés de la manière suivante : On les dissout d'abord à froid dans un ballon dans un volume connu d'acide titré, puis on chauffe et, en employant l'orange de méthyle, on titre en retour le reste non combiné de l'acide avec la solution de potasse.

Du marbre (du spath calcaire, etc.), on pèse ($\text{CaCO}_3 = 100,13$) 0,25 gr. que l'on dissout dans 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal décime, et on titre en retour avec de la potasse normale décime.

4. — *Mélange d'un hydroxyde alcalin et d'un carbonate alcalin normal.*

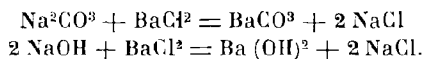
Lors de l'essai d'un pareil mélange, il peut s'agir de doser la quantité totale de l'alcali présent, par conséquent aussi bien l'alcali libre que l'alcali combiné à l'acide carbonique, ou bien on peut avoir pour but de déterminer combien la dissolution renferme d'hydroxyde alcalin et de carbonate alcalin.

Nous supposons ici que l'on a affaire à une solution qui contient les deux substances (solution préparée en dissolvant environ 2 grammes Na_2CO_3 et 8 grammes NaOH et portant le volume à un litre).

a) *Détermination de la teneur totale en alcali.* — 25 centimètres cubes de la solution sont titrés comme il a été déjà dit avec l'acide sulfurique normal décime, l'opération étant effectuée par titrage en retour avec emploi de phénolphthaléine ou par titrage direct avec emploi de l'orange de méthyle.

Soit a le volume d'acide sulfurique employé.

b) *Détermination de chaque élément en particulier.* — Si au mélange des deux corps on ajoute du chlorure de baryum, il se produit les décompositions suivantes :



Le carbonate passe donc sous une forme insoluble, tandis que pour l'hydroxyde, si tant est qu'en général NaOH et BaCl_2 réagissent l'un sur l'autre en solution étendue, la quantité équivalente d'hydroxyde de baryum entre en dissolution. Si, après addition de phénolphthaléine, on traite le mélange contenant le chlorure de baryum à réaction neutre, d'acide carbonique. Une pareille solution se conserve pendant plusieurs jours dans des ballons de SCHOTT fermés.

qui se trouve en excès, par l'acide oxalique titré ajouté lentement et goutte à goutte, il n'est neutralisé que la base libre se trouvant dans la dissolution, parce que l'acide n'agit pas sur le carbonate de baryum tant qu'il y a de l'hydroxyde libre. On peut donc avec le volume d'acide oxalique employé calculer la quantité de la base libre et par conséquent celle de l'hydroxyde de sodium existant dans le mélange primitif.

Pour effectuer cette réaction, on mélange 25 centimètres cubes de la solution avec 25 centimètres cubes de chlorure de baryum normal décime (voy. p. 130) et l'on titre en retour comme il a été indiqué avec l'acide oxalique et la phénolphtaléine comme indicateur, sans s'occuper du précipité formé.

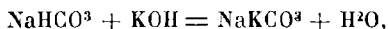
La valeur trouvée (*b*) doit être plus petite que (*a*) : la différence $a - b$ donne alors le volume d'acide sulfurique normal décime, avec lequel on calcule le carbonate de sodium.

5. — Mélange de carbonate et de bicarbonate alcalins.

Nous supposons que l'on ait une dissolution contenant par litre environ 2,5 gr. Na_2CO_3 et 2,7 gr. NaHCO_3 .

a) La *teneur totale en alcali* est déterminée par titrage direct de 25 centimètres cubes au moyen d'acide sulfurique, avec addition d'orange de méthyle ou par titrage en retour avec emploi de phénolphtaléine. Soit *a* le volume d'acide sulfurique employé.

b) La *détermination de chaque élément en particulier* a lieu de la manière suivante : On mélange la solution avec un volume mesuré et en excès de solution de potasse normale décime ; le bicarbonate présent est alors transformé dans le sens de l'équation :



en carbonate normal. Au lieu du mélange primitif de carbonate et de bicarbonate, on a donc un mélange de carbonate et d'hydroxyde. Dans ce dernier, on peut, d'après la méthode expliquée dans l'exemple précédent, déterminer la quantité de l'hydroxyde employé à la transformation mentionnée. On est de cette façon renseigné sur la quantité de solution de potasse qui a été nécessaire pour la transformation du bicarbonate en carbonate normal, et par conséquent aussi sur la quantité de ce dernier.

Dans ce but, on mélange 25 centimètres cubes de la solution avec

25 centimètres cubes de lessive de potasse normale décime, on ajoute 25 centimètres cubes de chlorure de baryum normal décime et l'on titre comme il a été indiqué, en ajoutant de la phénolphtaléine.

Si l'on a ajouté c cm³ de lessive de potasse et si l'on a employé pour le titrage en retour d cm³, $c - d (= b)$ doivent être calculés en bicarbonate et $a - b$ correspond au carbonate présent.

CHAPITRE III

ANALYSE DES GAZ

Les opérations relatives à l'analyse des gaz sont ordinairement de deux sortes différentes. En premier lieu, on peut avoir à analyser une certaine quantité d'un *corps solide ou liquide* et il peut s'agir de *faire passer à l'état gazeiforme* un ou plusieurs éléments de ce corps et de déterminer le volume de gaz obtenu, soit directement, soit indirectement, par mesurage : méthodes gazovolumétriques. En second lieu, il peut s'agir d'un *mélange de gaz*, dont les différents éléments doivent être déterminés : analyse des gaz dans le sens restreint (méthodes de dosage des gaz par absorption et par combustion, méthodes volumétriques et pondérales).

Dans tous les cas, il faut pour l'exécution des opérations ayant pour but l'analyse des gaz des vases mesureurs de capacité connue. Ceux-ci — suivant la nature de l'essai à effectuer — sont disposés et employés différemment. C'est pour cela que les nombreux appareils proposés pour l'analyse des gaz offrent les dispositions les plus différentes.

Les méthodes dont il est question dans cet ouvrage sont choisies de façon que l'étudiant puisse, parmi les principaux types de ces méthodes, acquérir la connaissance de ceux qui ont pris le plus d'importance pour les recherches scientifiques et techniques et en même temps se familiariser avec le maniement des différents appareils qu'ils nécessitent.

A. — Appareils et méthodes pour faire passer un élément de la substance liquide ou solide à l'état gazeiforme et pour mesurer le volume du gaz obtenu (gazovolumétrie).

Si d'un corps solide ou liquide soumis à l'essai un élément doit être expulsé sous forme de gaz et si le volume de ce dernier doit être déterminé, le résultat tel qu'il est obtenu ne peut pas servir immédiatement pour le calcul de la teneur centésimale.

Le volume du gaz obtenu dépend de la *pression*, de la *température* et de la *teneur en humidité*. Afin de pouvoir d'après le *volume* calculer le *poids* du gaz mis en liberté, il faut réduire le volume à l'état normal, c'est-à-dire à l'espace qu'il occuperait sec à la pression barométrique normale — par conséquent à la pression de 760 millimètres de colonne de mercure — et à la température de 0°. Les poids spécifiques des gaz sont d'ailleurs calculés pour cet état normal. Ce n'est que lorsqu'on a effectué la réduction que l'on peut calculer avec le volume ainsi corrigé le poids du gaz devenu libre et par conséquent la teneur centésime en ce dernier de la substance essayée.

Si V_0 est le volume du gaz à l'état normal, V le volume déterminé, B la hauteur barométrique, t la température observée au moment du mesurage, f la pression ou la tension de la vapeur d'eau, que reçoit le gaz qui en est saturé, il en résulte ce qui suit :

I. *Correction de la pression*. — D'après la loi de MARIOTTE, le volume d'un gaz est inversement proportionnel à la pression. Plus est haute la pression à laquelle le volume d'un gaz est déterminé, plus ce volume est grand à l'état normal et réciproquement. On a par conséquent :

$$V : V_0 = 760 : B$$

et

$$V_0 = \frac{V \times B}{760}.$$

II. *Correction pour la température*. — Pour une élévation de température de 1°, tout gaz se dilate de $1/273$ du volume qu'il occupe à 0°. Le volume d'un gaz observé à la température normale V_0 se dilatera par conséquent avec une élévation de température de 1° à $V_0 + \frac{V_0}{273}$, et avec une élévation de température de t ° à $V_0 + \frac{t V_0}{273}$.

Pour le volume V , observé à la température t °, on a donc l'équation :

$$V = V_0 + \frac{t \times V_0}{273} = \frac{V_0 (273 + t)}{273},$$

par conséquent :

$$V_0 = \frac{V \times 273}{273 + t}.$$

III. *Correction pour la teneur en humidité*. — Un gaz se trouvant en contact avec de l'eau absorbe une quantité de vapeur d'eau dépendant de la température, dont la pression ou tension, f , doit être retranchée de la hauteur barométrique observée. Dans la première for-

mule, il faut par conséquent introduire $(B - f)$ au lieu de B . On obtient donc la formule de correction générale :

$$V^0 = \frac{\left(\frac{V \times 273}{273 + t}\right) (B - f)}{760} = \frac{273}{(273 + t) 760} \times V (B - f).$$

TABLE I. — Tension de la vapeur d'eau (f) en millimètres de mercure à différentes températures (degrés centigrades)

$A 0^\circ = 4,6$ mm., à $10^\circ = 9,1$ mm.

DEGRÉS CENTIGR.	MM.	DEGRÉS CENTIGR.	MM.	DEGRÉS CENTIGR.	MM.	DEGRÉS CENTIGR.	MM.
11	9,8	16	13,5	21	18,5	26	25,0
12	10,4	17	14,4	22	19,6	27	26,5
13	11,1	18	15,3	23	20,9	28	28,1
14	11,9	19	16,3	24	22,1	29	29,7
15	12,7	20	17,4	25	23,5	30	31,5

TABLE II. — Valeur du facteur $\frac{273}{273 + t} \frac{1}{760}$ pour les températures de 10 à 30°.

Pour $t = 0^\circ$: 0,0013158, pour $t = 10^\circ$: 0,0012693.

t EN DEGRÉS CENTI- GRADES		t EN DEGRÉS CENTI- GRADES	
11	0,0012648	21	0,0012218
12	0,0012604	22	0,0012177
13	0,0012560	23	0,0012135
14	0,0012516	24	0,0012094
15	0,0012473	25	0,0012054
16	0,0012479	26	0,0012014
17	0,0012387	27	0,0011974
18	0,0012344	28	0,0011934
19	0,0012302	29	0,0011894
20	0,0012259	30	0,0011855

Si, inversement, on veut savoir ce que le volume d'un gaz à l'état normal V_0 serait à l'état humide à une autre température et à une hauteur barométrique différente, on y arrive à l'aide de la formule suivante :

$$V = \frac{V_0 (273 + t) (760 - 4,6)}{273 (B - f)}.$$

La hauteur du baromètre est lue dans le voisinage de l'appareil employé pour la détermination, et la température sur un thermomètre dont le baromètre est muni.

On peut éviter la lecture de la hauteur barométrique et de la température, ainsi que tout calcul, en se servant pour mesurer le gaz dégagé du *volumètre à gaz* imaginé par LUSGE; cet ingénieux appareil sera décrit plus loin.

Exemple. — Supposons qu'il s'agisse de déterminer par la méthode gazovolumétrique la teneur en acide carbonique d'une pierre à chaux.

Quantité employée : 0,25 gr. Volume d'acide carbonique trouvé : 43 centimètres cubes; hauteur barométrique 758 millimètres, température 14°. On a alors :

$$\begin{aligned} \text{Volume réel} &= \frac{273}{(273 + t) \times 760} \times 43 \times (758 - 11.9) \\ &= 0,001252 \times 43 \times 746,1 \\ &= 40,15 \text{ cm}^3. \end{aligned}$$

1 centimètre cube d'acide carbonique pèse à l'état normal 1,9594 mgr. Par conséquent, 0,25 gr. de substance contiennent $0,001252 \times 40,15 = 0,07867$ gr. CO_2 , c'est-à-dire 31,47 p. 100 CO_2 .

Formule générale. — Soit S le poids de la substance employée, d le poids spécifique du gaz trouvé à l'état normal. La teneur p. 100 (P) de la substance soumise à l'essai en l'élément déterminé à l'état gazeux est alors :

$$P = \frac{273}{(273 + t) 760} \times \frac{V \times (B - f) \times d \times 100}{S}$$

1. — Dosage de l'acide azotique dans l'eau d'après Kubel-Tiemann.

Le volume d'un gaz mis en liberté par la réaction de deux corps, agissent l'un sur l'autre, par exemple, de l'hydrogène dégagé lors du traitement d'un métal par un acide, ne peut pas être déterminé de la manière suivante : On introduit le métal dans un petit ballon, on ferme ce dernier avec un bouchon percé de deux trous, dont l'un est traversé par un tube à entonnoir descendant jusqu'au fond du ballon, tandis que dans l'autre est fixé un tube abducteur se terminant sous un eudiomètre, et maintenant on verse par l'entonnoir l'acide employé pour la décomposition.

D'abord, il passerait dans le tube gradué, surtout dans le cas où l'on serait obligé de chauffer, non seulement le gaz mis en liberté, mais encore l'air contenu dans le ballon, et par suite de cela le volume trouvé serait naturellement trop grand; en second lieu, la pression de la colonne liquide se trouvant dans le tube eudiométrique empêche la sortie complète d'un volume d'air égal au gaz dégagé. Il ne serait donc pas

non plus possible de calculer avec le volume d'air déplacé le volume du gaz correspondant.

On peut éviter cet inconvénient en déplaçant, avant la décomposition, l'air qui se trouve dans le vase où celle-ci a lieu au moyen d'un autre gaz, qui est absorbé par le liquide contenu dans l'eudiomètre et est sans action sur le gaz dégagé. Ainsi, lors du dosage de l'hydrogène ou de l'azote, dans lequel cas l'eudiomètre est rempli d'une lessive de

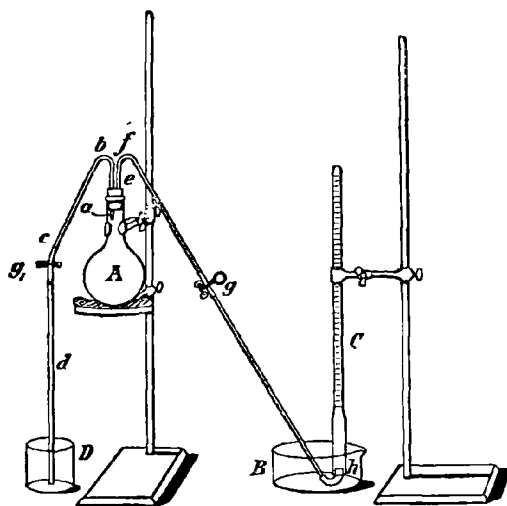
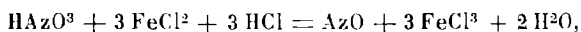


Fig. 7. — Appareil de Kubel-Tiemann, pour le dosage de l'acide azotique dans l'eau.

potassé, l'acide carbonique peut être employé pour l'objet en question.

On peut, aussi dans le même but, éliminer l'air de l'appareil destiné au dégagement du gaz non pas en y faisant arriver un gaz indifférent, mais en y faisant le vide. Toutefois, ce moyen n'est pas généralement d'une exécution facile.

Dans ce qui suit, nous allons décrire une des méthodes les plus simples de ce groupe, l'essai de l'eau au point de vue de sa teneur en azotate ou acide azotique. En se basant sur la réaction :



la totalité de l'acide azotique peut être transformée en bioxyde d'azote. Le volume de ce dernier est mesuré. Mais comme le bioxyde d'azote se combine avec l'oxygène en se transformant en peroxyde d'azote et que celui-ci réagit avec la lessive de soude contenue dans le tube eudiométrique, en donnant naissance à de l'azotate et à de l'azotite de sodium,

est par conséquent absorbé, l'air doit être complètement éliminé de l'appareil, pour que l'on puisse trouver le volume exact.

Disposition de l'appareil. — Le vase à décomposition A (fig. 7), qui consiste en un ballon rond à parois épaisses, de 150 centimètres cubes environ de capacité, est fermé au moyen d'un bouchon en caoutchouc aussi peu conique que possible et percé de deux trous. Dans ces derniers, sont fixés deux tubes *abc* et *ef*. Le premier tube est étiré en une pointe fine *a* à environ 2 centimètres au-dessous du bouchon, le second affleure exactement la surface inférieure du bouchon. Le tube *ef* est, à l'aide d'un tuyau en caoutchouc pouvant être fermé par une pince *g*, relié au tube abducteur recourbé par en haut à son extrémité inférieure *h* et recouvert inférieurement avec du caoutchouc. Le tube abducteur débouche dans une petite cuvette B, au-dessous du tube eudiométrique C, divisé en $\frac{1}{20}$ de centimètre cube. La cuvette doit être remplie de lessive de soude à 20 p. 100, et le tube avec la même lessive à 10 p. 100¹. Le tube *abc* est relié au tube *d* à l'aide d'un bout de tuyau en caoutchouc, pouvant également être fermé avec une pince *g*₁. Le tube *d* peut être plongé dans le gobelet de verre D.

Pratique du dosage. — Dans une capsule en porcelaine, on évapore suffisamment l'eau à essayer² (250-300 centimètres cubes à 50 centimètres cubes), on verse le liquide et le précipité qui s'est déposé dans le ballon à décomposition et on lave plusieurs fois la capsule avec de petites quantités d'eau chaude, que l'on ajoute dans le ballon. Le bouchon muni de ses tubes est maintenant mis en place et bien assujéti; le contenu du ballon, les tubes étant ouverts, est ensuite porté à l'ébullition et y est maintenu jusqu'à ce que le volume de liquide restant ne s'élève plus qu'à environ 15-20 centimètres cubes. Maintenant, on introduit *h* dans la cuvette remplie de lessive de soude (dans laquelle le tube mesureur n'est pas encore placé), de façon que l'orifice *h* se trouve au-dessous du niveau du liquide, on laisse la vapeur traverser la dissolution pendant quelques minutes et avec les doigts on presse en *g* le tube en caoutchouc.

Lorsque tout l'air qui se trouvait primitivement dans le ballon a été chassé du tube abducteur par les vapeurs aqueuses, la lessive de soude monte rapidement en *g*, ce dont on s'aperçoit à un léger choc qui se

¹ La lessive destinée à remplir le tube doit être préalablement dépouillée d'air par ébullition.

² Il est convenable que la quantité de liquide à essayer contienne environ 5 mgr. Az²O³.

fait sentir sur les doigts. Maintenant, on ferme g et on continue l'ébullition jusqu'à réduction à 10 centimètres cubes ; les vapeurs se dégagent alors par $abcd^1$. L'extrémité inférieure de b est introduite dans le gobelet D rempli d'eau bouillie, on laisse encore passer un peu de vapeur à travers celle-ci et l'on ferme la pince g_1 , après quoi l'eau monte jusqu'à cette dernière. Maintenant, on ôte le brûleur qui se trouve au-dessous de A. Le tube mesureur² C, son orifice étant tourné par en haut, est alors rempli de lessive de soude, de façon que le ménisque fasse saillie au-dessus de l'orifice, celui-ci est fermé avec le pouce de la main droite coiffé d'un doigt en caoutchouc, le tout est renversé et ainsi placé dans la cuvette B. Le doigt obturateur est retiré et le tube est fixé au support.

Maintenant, après que l'on a placé l'extrémité h dans C à environ 2-3 centimètres de profondeur, sans lui faire dépasser le niveau du liquide de la cuvette, la tension — pendant ce temps il s'est écoulé quelques minutes — est devenue si faible en A que les tubes en caoutchouc qui se trouvent en g et g_1 sont aplatis par la pression de l'air extérieur.

On peut alors introduire la solution de chlorure ferreux destinée à la décomposition de l'azotate ; cette solution doit être saturée à froid. Un petit gobelet de verre, muni dans sa partie inférieure de deux marques limitant une capacité de 20 centimètres cubes, est rempli avec la solution jusqu'à la marque supérieure ; deux autres gobelets de verre contenant de l'acide chlorhydrique (à 1,12 de densité) sont placés à côté de lui. On retire de D le tube d et on le plonge immédiatement dans la solution de chlorure ferreux³, de laquelle, en ouvrant avec précaution g_1 , on fait ensuite monter 15-20 centimètres cubes dans le tube b et qu'on laisse couler de ce dernier le ballon A. Après avoir refermé g_1 , on le plonge dans le gobelet de verre rempli d'acide chlorhydrique⁴, après quoi on fait monter deux fois un peu de l'acide, jusqu'à

¹ Si cela ne se produit pas, l'ébullition doit être continuée le tube étant ouvert et l'expérience répétée au bout de quelques minutes.

² Comme 1 mgr. Az^2O^3 donne à 0° et 760 mm. 0,4142 cm³ AzO , on emploie un long tube mesureur divisé en 1/20 de cm³, ce qui permet de doser des fractions de milligramme de Az^2O^3 .

³ Dans cette manœuvre, il faut faire en sorte qu'aucune bulle d'air ne pénètre dans b ; si cela arrive, on injecte dans le tube b un peu d'eau, avant de le plonger dans le vase rempli de la solution de chlorure ferreux.

⁴ Souvent il reste en b une petite bulle de gaz ; celle-ci n'est pas formée d'air, mais de gaz chlorhydrique, qu'un vide poussé très loin a fait dégager de la solution. Elle disparaît dès lors que de l'ébullition subséquente la pression s'élève en A.

ce que la solution de chlorure ferreux soit par ce dernier déplacée du tube *bcd*¹.

Maintenant, on chauffe le ballon tout doucement, jusqu'à ce que les tuyaux en caoutchouc se gonflent de nouveau en *g* et *g*₁, on pince ensuite le tuyau *g* avec le pouce et l'index, on enlève le robinet à pince et on cesse peu à peu de presser avec les doigts. Si la lessive de soude monte au-dessus de *g*, on ferme de nouveau, on remet le robinet à pince sur le tuyau en caoutchouc, on ferme celui-ci et on continue l'ébullition. Ces opérations doivent être répétées jusqu'à ce que, en écartant les doigts, le bioxyde d'azote dégagé déplace la lessive de soude de la partie du tube abducteur qui se trouve au-dessous de *g* et monte en *C*. On continue maintenant l'ébullition jusqu'à ce que le volume du gaz n'augmente plus dans *C*; à la fin, l'acide chlorhydrique se dégageant à l'état gazeux est absorbé par la lessive de soude, avec production d'un bruit de craquement très vif².

Arrivé à ce point, on retire *gh* du tube mesureur, on ferme *g*, on enlève le brûleur qui se trouve sous le ballon, on laisse l'appareil se refroidir et ensuite on y fait couler de l'eau pure exempte d'acide azotique, de façon à remplir le vide, après quoi on le nettoie complètement avec soin.

Mesure du gaz. — Le tube mesureur laissé dans la lessive de soude est maintenant retiré de celle-ci de la manière suivante : Un grand creuset en porcelaine rempli de lessive de soude est saisi avec une pince à creusets et amené au-dessous de l'orifice de *C*. Tout en maintenant le tube avec une main sur la pince du support préalablement desserrée et tenant par-dessous le creuset avec l'autre main, on plonge le tout dans une grande éprouvette à pied remplie d'eau à la température de l'appartement³. Au bout de 10-15 minutes, on note la température de

¹ Si l'acide chlorhydrique contenait de l'air, l'oxygène serait retenu par le chlorure ferreux, mais l'azote passerait dans le tube mesureur. Si petite que puisse être l'erreur ainsi produite, il est cependant convenable de faire bouillir aussi l'acide chlorhydrique, lorsqu'on a à doser de très petites quantités d'acide azotique.

² Le tube se brise, si l'on n'a pas eu soin d'entourer la partie inférieure de *h* avec un bout de tuyau en caoutchouc. Si, pendant l'ébullition, le dégagement du bioxyde d'azote se ralentit, avant qu'une coloration foncée du contenu du ballon indique qu'il y en a encore une quantité notable, on interrompt la sortie du gaz en fermant *g* et on retire immédiatement le brûleur qui se trouve au-dessous de *A*. Lorsque le contenu du ballon s'est un peu refroidi, il se forme de nouveau un vide qui produit le dégagement du bioxyde d'azote dissous. Après avoir remis le brûleur sous le ballon, on achève ensuite d'expulser le gaz, en procédant comme il a été dit.

³ La lessive de potasse doit être étendue de façon que pour le calcul subséquent on puisse se servir des tensions indiquées dans la table I pour la vapeur d'eau et

l'eau contenue dans l'éprouvette et l'on saisit le tube à sa partie supérieure à l'aide d'une pince en bois¹, puis on le soulève verticalement de façon que le liquide se trouve au même niveau à l'intérieur et à l'extérieur du tube² et maintenant on note le volume du bioxyde d'azote dégagé.

1 molécule Az^2O^3 (108,08) donne, lors de la réduction, 2 molécules AzO (60,08). A l'état normal, un centimètre cube AzO pèse 1,3419 mgr. et correspond par conséquent (d'après la proportion 60,08 : 108,01 = 1,3419 : x) à 2,414 mgr. Az^2O^3 à 0° et 760 millimètres, mesuré à l'état sec.

Pour des cas spéciaux, surtout pour le dosage de l'azote à l'état d'azotate dans des substances organiques (eau d'égout, etc.), les dispositions de l'appareil doivent être modifiées et la méthode de travail est encore plus délicate. Cependant, ce qui vient d'être dit suffit pour en rendre le maniement facile à comprendre.

2 et 3. — Appareil de Scheibler-Finkener et azotomètre de Knoop-Wagner.

Au lieu de mesurer directement le volume de gaz résultant de la réaction chimique de deux corps agissant l'un sur l'autre, on peut aussi effectuer indirectement cette mesure d'après le volume d'air égal à celui du gaz déplacé de l'appareil à décomposition. Il faut pour cela faire en sorte qu'à l'intérieur de l'appareil la pression ne soit pas supérieure à la pression atmosphérique, que par conséquent la colonne liquide qui se trouve dans le tube eudiométrique ne puisse pas exercer de pression sur le mélange gazeux qui prend naissance.

Pour obtenir un pareil résultat, on met le tube mesureur en communication avec un deuxième tube, qui permet l'écoulement du liquide contenu dans le tube mesureur et, à la fin de l'opération, de ramener la pression intérieure à la pression atmosphérique. C'est sur ce principe que sont basés les deux appareils dont nous allons parler.

a) Appareil de Scheibler-Finkener.

Cet appareil est surtout employé pour le dosage de l'acide carbonique dans les pierres à chaux et le noir animal. Mais il peut aussi être

qu'on n'ait besoin d'apporter aucune correction relativement à l'adhésion de la lessive de potasse au tube eudiométrique.

¹ Afin d'éviter tout changement du volume par la chaleur de la main.

² Sans cela, le volume du gaz confiné dans le tube mesureur ne serait pas sous la pression atmosphérique.

employé pour l'analyse de tous les carbonates qui sont décomposés à froid par l'acide chlorhydrique avec dégagement complet de l'acide carbonique.

Disposition de l'appareil. — Le vase *a* (fig. 8), dans lequel se trouve le petit cylindre en verre *a*₁, qui y est fixé par fusion, sert pour recevoir la substance à essayer et l'acide chlorhydrique employé pour la décomposition. La première est placée sur le fond de *a* et le dernier est versé à l'aide d'une pipette dans *a*₁. Dans le col de *a* s'adapte bien exactement un bouchon en bois *b*, muni d'un tube abducteur relié à l'aide du tuyau en caoutchouc *c* au tube de verre *d*. Ce dernier communique avec l'appareil mesureur proprement dit par l'intermédiaire du tuyau en caoutchouc *e*.

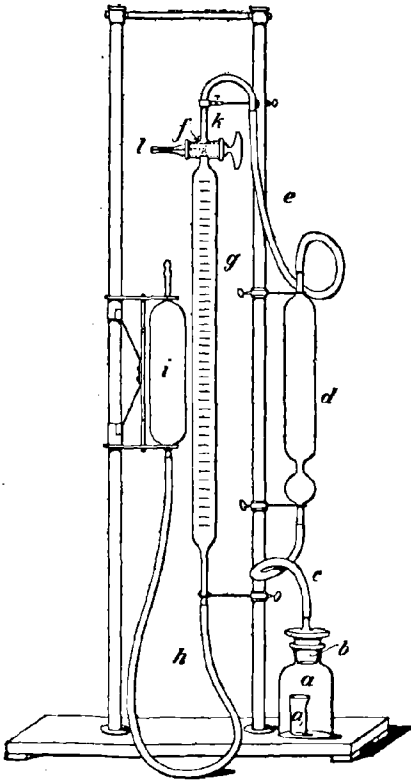


Fig. 8. — Appareil de Scheibler-Finkener.

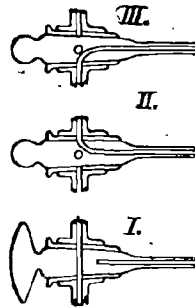


Fig. 9. — Robinet à trois voies de l'appareil de Scheibler-Finkener.

L'appareil mesureur se compose du tube gradué *g*, qui, au moyen du tuyau en caoutchouc *h*, est en communication avec le réservoir *i*. A la partie supérieure de *g* se trouve un robinet à trois voies *f*, auquel on peut donner différentes positions (voy. la fig. 9). Dans la position I, l'intérieur de *g* est en communication avec l'extrémité *k* du tube qui se trouve au-dessus du robinet, par conséquent, aussi par *e* avec *d*, *c* et *a*. La position III permet la communication de l'intérieur de *g* avec l'air

extérieur par le prolongement *l*. La position II établit la communication de l'intérieur du flacon *a*, par *c*, *d* et *k*, avec l'air extérieur. Enfin, la communication de *g* comme de *a* avec l'air extérieur peut être en même temps interrompue, et il en est de même de la communication entre eux.

Le tube mesureur est divisé en 100 centimètres cubes et fractions de centimètre cube ; le point zéro de l'échelle se trouve un peu au-dessous du robinet *f*, là où le tube redevient complètement cylindrique, *g* et *d* sont fixés à demeure au support, *i* se trouve dans une coulisse à ressort, mobile sur le bras gauche du support.

Usage de l'appareil. — On soulève *i* jusqu'au-dessus du robinet *f* et, pendant que *g* communique par *l* avec l'air extérieur (position III), on verse par *i* dans *g* de l'eau à la température de l'appartement, en quantité telle qu'elle s'élève dans *g* exactement jusqu'au zéro et qu'en même temps à peu près $\frac{1}{5}$ de *i* en soit rempli. En soulevant ou abaissant *i*, on amène le niveau des deux liquides à coïncider exactement avec le trait zéro⁴ et l'on tourne alors le robinet *f* de façon à fermer *g*, mais à établir la communication entre *k* et l'air extérieur (position II).

Lorsque le flacon a été complètement desséché, on y introduit l'échantillon pulvérisé aussi finement que possible et pesé de la substance (1,7 gr. de noir animal). Dans le petit vase *a*₁, dont la capacité s'élève à 14 centimètres cubes environ, on verse avec précaution à l'aide d'une pipette 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (poids spécifique 1,12), de façon qu'aucune goutte ne tombe sur les parois extérieures ou dans le flacon *a* lui-même. Maintenant, on ferme *a* avec le bouchon *b* bien graissé, en ayant soin de ne toucher qu'au col du flacon, en évitant par conséquent d'échauffer *a* avec la main.

L'air comprimé en *a*, lors de la mise en place du bouchon, se dégage par *l*. Si l'on met *k* et *g* en communication en tournant le robinet, le niveau en *g* doit rester à zéro. Maintenant, on abaisse suffisamment *i* pour que 50 centimètres cubes de *g* arrivent en *i*, ce qui produit une raréfaction de l'air au-dessus du niveau jusqu'en *a*. On observe pendant quelques minutes si le niveau du liquide reste constant en *g* ; s'il n'en est pas ainsi, mais si le niveau varie, c'est que l'appareil ne ferme pas bien. Maintenant, on saisit le flacon *a*, en appuyant fortement le doigt indicateur sur le bouchon, pendant que l'on tient solidement le col du flacon avec le pouce et les autres doigts, puis on soulève d'abord *a* verticalement, et ensuite on lui donne une inclinaison telle que l'acide

⁴ En évitant de laisser monter l'eau jusqu'au-dessus du trait zéro.

puisse s'écouler du petit vase a_1 . La décomposition de la substance commence immédiatement avec dégagement d'acide carbonique et le niveau s'abaisse en g . Maintenant alors avec la main droite en un mouvement continu le contenu de a par une douce agitation, on remonte i avec la main gauche, dès que la première chute intense du niveau du liquide de a a cessé, à une hauteur telle que le niveau du liquide qui se trouve en i coïncide avec celui de g . L'agitation est continuée tant qu'on remarque un abaissement du niveau en g , et l'on a soin de toujours abaisser i , de façon que les niveaux des deux liquides restent toujours sur la même horizontale. On ne considère l'opération comme terminée que lorsque au bout de quelques secondes le niveau de l'eau ne varie plus en g .

On met avec soin g et i de niveau¹ et l'on attend 10-15 minutes, afin de s'assurer si, par suite de la petite quantité de chaleur dégagée lors de la réaction, il s'est encore produit en g une contraction. S'il en est ainsi, on rectifie les niveaux, on lit la hauteur du liquide et l'on note la pression barométrique et la température.

On place l'appareil dans une situation telle qu'il reste toujours au milieu d'une température aussi uniforme que possible, c'est-à-dire de façon qu'il ne soit touché ni par les rayons solaires directs, ni par la chaleur rayonnante du poêle, ce qui pourrait produire une dilatation du gaz de g .

Il faut au volume de gaz déterminé apporter une correction relative à la petite quantité d'acide carbonique qu'absorbe l'acide chlorhydrique employé pour le dégagement du gaz carbonique. Pour le noir animal, avec 40 centimètres cubes et plus on a la valeur constante 0,8 cm³, tandis qu'au-dessous de 40 centimètres cubes la valeur varie².

1 litre d'acide carbonique pèse à l'état normal 1,9594 gr. Dans les exercices effectués au laboratoire, on choisit donc la quantité de la substance telle, que l'on obtienne plus de 40 centimètres cubes de gaz, en se rappelant que le carbonate de calcium pur contient 43,94 p. 100 CO₂, que par conséquent 1 gramme de la substance dégage environ 22½ centimètres cubes d'acide carbonique.

Pour le calcul, voy. p. 143.

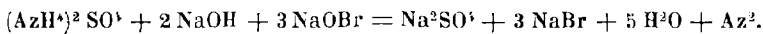
¹ Si le niveau de l'eau en i est trop haut, le gaz est comprimé, s'il est trop bas le gaz est dilaté.

² Ces valeurs sont calculées dans des tables particulières très étendues et qui se trouvent dans des ouvrages spéciaux.

b) Azotomètre de Wagner-Knoop.

Cet appareil sert pour le dosage de l'azote dans les sels ammoniacaux, spécialement dans les engrais.

Son emploi est basé sur la décomposition des sels ammoniacaux par une solution d'hypobromite de sodium avec dégagement d'azote, d'après l'équation :



L'azote est mesuré.

Disposition de l'appareil. — Le vase à décomposition *a* (fig. 10), sur le fond duquel est versé la solution d'hypobromite de sodium, est

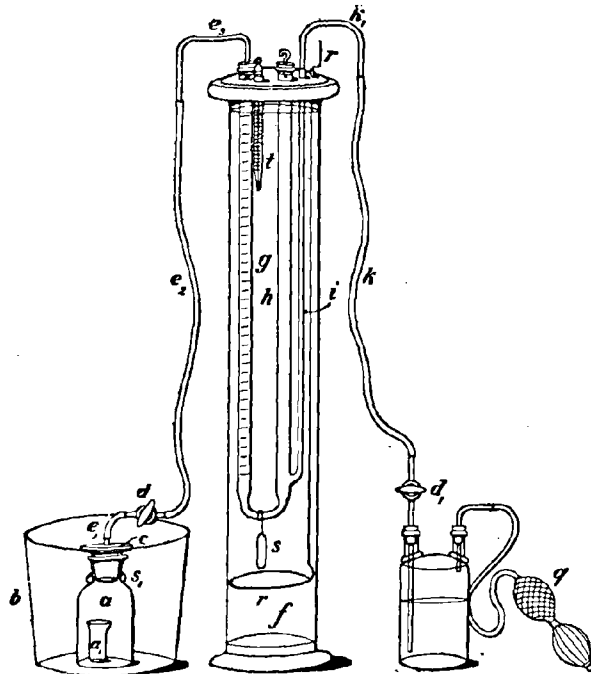


Fig. 10. — Azotomètre de Wagner-Knoop.

muni d'un petit cylindre *a*₁ qui y est soudé par fusion et qui sert à recevoir la solution à analyser. Dans le col du vase *a*, portant un anneau en plomb *s*₁, s'adapte un bouchon creux *c*, ajusté avec soin. Son tube abducteur communique au moyen du tube souple *e*₁, du robinet *d* (voy. la fig. 9), du tube souple *e*₂ et du tube de verre *e*₃, avec l'appa-

reil mesurcur. Ce dernier se compose lui-même de deux tubes communiquants g et h , sur le dernier desquels est fixé par fusion le tube i .

Ce dernier communique par le tube de verre k_1 , le tube souple k et le robinet d_1 (voy. fig. 9), avec un flacon à deux tubulures contenant de l'eau, dont l'autre tubulure porte un ballon compresseur g . Le tube h est mis supérieurement en communication avec l'air, au moyen d'un petit tube recourbé. Les trois tubes g , h et i , chargés inférieurement d'un petit poids en plomb s , sont suspendus à un couvercle commun dans le cylindre f , rempli d'eau. Celui-là est en outre traversé par un thermomètre t et par l'agitateur r , formé d'un fil métallique, qui peut être remonté et abaissé à volonté. Le tube g est divisé en centimètres cubes et fractions de centimètre cube. Le zéro de la graduation est en haut, un peu au-dessous du niveau de l'eau contenue dans le cylindre f .

Pratique du dosage. — On verse dans a_1 10 centimètres cubes de la solution à analyser, et au moyen d'un entonnoir appuyé sur le fond de a , on fait couler dans l'espace entourant a_1 50 centimètres cubes de solution d'hypobromite de sodium¹. Après avoir un peu ouvert le robinet d , on met en place avec précaution le bouchon bien graissé et l'on introduit le flacon a dans le vase réfrigérant b , rempli d'environ 4 litres d'eau. Maintenant, on tourne le robinet d_1 de façon que k communique avec le flacon de Woulf (position I) et en comprimant g on refoule de l'eau par k dans i . Celle-ci monte uniformément en g et h et dès qu'elle a atteint le trait zéro de g , on ferme le robinet d_1 (position III). Si le liquide est monté au-dessus du trait zéro, on ramène d_1 à la position I, on laisse écouler l'eau exactement jusqu'à ce trait et on revient à la position III.

Après avoir attendu dix minutes, on tourne d dans la position I, on met par conséquent e_2 en communication avec l'intérieur de a et au bout de cinq autres minutes, on observe si le niveau du liquide en g se maintient au zéro ou s'est élevé. Le dernier cas arrive, si le vase a n'a pas encore pris la température de l'eau ambiante ou si l'absorption de l'acide carbonique de la couche d'air qui se trouve au-dessus de a n'est pas encore terminée. Dans ce cas, on donne à d la position II et à d_1 la position I, jusqu'à ce que le niveau soit descendu au zéro; on amène

¹ On prépare la solution de la manière suivante : On dissout dans l'eau à un litre 80 gr. NaOH, on refroidit fortement la solution et on y introduit 20 centimètres cubes de brome. Après avoir agité énergiquement et refroidi plusieurs fois, on conserve le mélange à l'abri de la lumière dans un flacon bien bouché.

alors d_1 , à la position III, d à la position I, et on recommence l'observation ou la série des opérations, jusqu'à ce que le niveau du liquide dans g demeure invariablement au zéro.

Lorsqu'il en est ainsi, on fait d'abord écouler, en amenant le robinet d_1 dans la position I, 30-40 centimètres cubes du liquide et on ramène ensuite d_1 à la position III. Saisissant ensuite le flacon a par son col, on le retire du vase b , puis en l'inclinant on fait couler une petite portion de la solution qui se trouve en a_1 et, lui imprimant un léger mouvement de va-et-vient, on mélange la solution avec l'hypobromite de sodium. On recommence la même manœuvre, jusqu'à ce que tout le contenu de a_1 se soit écoulé. On tourne ensuite d de façon que a et e_1 ne communiquent ni entre eux, ni avec l'air extérieur, puis, agitant vivement le flacon a , on fait en sorte qu'il soit aussi projeté à l'intérieur de a_1 un peu de solution d'hypobromite de sodium ; d est alors ramené dans la position I en vue du dégagement de l'azote devenu libre, on ferme de nouveau et on agite, on ouvre encore et on continue ainsi jusqu'à ce que le niveau de l'eau en g ne baisse plus. Pour obtenir ce résultat, il faut, en général, répéter trois fois cette série d'opérations.

Maintenant, on retourne a dans le vase réfrigérant b et à l'aide de r on agite bien toutes les cinq minutes l'eau de réfrigération qui se trouve en f . Au bout de 15-20 minutes, on fait arriver ou on retire par d_1 la quantité de liquide nécessaire pour que le niveau soit à la même hauteur en g et en h , puis on lit sur le thermomètre t la température de l'eau de réfrigération contenue dans f , on constate la hauteur barométrique et on détermine la différence de niveau survenue dans le tube g , différence qui correspond au volume d'azote dégagé.

Lorsqu'on se sert de l'appareil, il faut surtout veiller à ce que la température reste la même dans le vase où a lieu le dégagement du gaz et dans le vase mesureur, ce dont on peut facilement se rendre compte en plongeant un thermomètre dans b et comparant sa hauteur avec celle de t .

Il faut ici également corriger le volume lu, parce qu'il reste dans le liquide un peu d'azote sous forme d'hypobromite d'ammonium.

La grandeur de cette correction est indiquée dans la table ci-jointe :

1 centimètre cube d'azote pèse à l'état normal 1,2505 mgr. et correspond par conséquent à 1,5194 mgr. AzH³.

TABLE III. — *Quantité de l'azote retenu sous forme d'hypobromite d'ammonium dans 60 centimètres cubes de liquide (50 centimètres cubes de solution d'hypobromite de sodium et 10 centimètres cubes d'eau), pour un dégagement de 1 à 50 centimètres cubes de gaz. Poids spécifique de la solution 1,1. Concentration : 50 centimètres cubes = 200 milligrammes Az.*

Dégagé cm ³	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Retenu —	0,06	0,08	0,11	0,13	0,16	0,18	0,21	0,23	0,25	0,28
Dégagé cm ³	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Retenu —	0,31	0,33	0,36	0,38	0,41	0,43	0,46	0,48	0,51	0,53
Dégagé cm ³	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Retenu —	0,56	0,58	0,61	0,63	0,66	0,68	0,71	0,73	0,76	0,78
Dégagé cm ³	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Retenu —	0,81	0,83	0,86	0,88	0,91	0,93	0,96	0,98	1,01	1,03
Dégagé cm ³	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
Retenu —	1,06	1,08	1,11	1,13	1,16	1,18	1,21	1,23	1,25	1,28

Comme le tube mesureur ne peut recevoir que 50 centimètres cubes de gaz tout au plus, il faut lors de la pesée de la substance à essayer tenir compte de cette circonstance. S'il s'agit, par exemple, de l'essai de sulfate d'ammonium, on fait le calcul suivant : $(\text{AzH}^+)^2 \text{SO}_4$ (132,2) correspond à 2Az (28,08), 1,322 gr. de ce sel dégage par conséquent 0,2808 gr. ou 224,55 cm³ Az. On devrait donc dissoudre à 100 centimètres cubes 2,644 gr. du sel pur, pour obtenir de chaque quantité de 10 centimètres cubes de solution 44,91 cm³ d'azote.

Il vaut mieux n'employer que 2-2,25 gr. ; il est convenable de faire plusieurs essais sur le même échantillon et de prendre comme résultat la valeur moyenne¹.

4. — Nitromètre de Lunge.

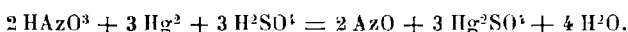
Cet appareil dans sa forme primitive est destiné à la détermination de la teneur en azote des *nitroses* (acides du Gay-Lussac). Son emploi repose sur ce fait qu'en présence d'acide sulfurique concentré l'acide

¹ Si l'on travaille avec une combinaison d'ammonium pur, qui devrait dégager m cm³ d'azote à l'état normal, on obtiendra une valeur un peu plus petite ; soit n cette valeur. Si maintenant on emploie toujours une quantité de la substance à essayer telle qu'on obtienne un volume d'azote (n_1) se rapprochant autant que possible de n , on peut calculer, d'après la proportion $n : m = n_1 : x$, quel devrait être le volume réel et alors éviter complètement d'avoir recours à la table.

azoteux aussi bien que l'acide azotique réagissent sur le mercure dans le sens des équations suivantes :



et



En employant le mercure comme le liquide obturateur, on peut donc dégager et mesurer le gaz dans *un seul et même vase* toujours sous la pression atmosphérique. On peut aussi déterminer d'après cette méthode la teneur en acide azotique de l'azotate de potassium et de l'azotate de sodium, ainsi que d'autres azotates et de combinaisons organiques nitrées.

a) Analyse des nitroses.

Disposition de l'appareil. — Le tube *a* (fig. 14), qui sert en même temps de tube à décomposition et de tube mesureur, a son point zéro au robinet *c*, il est muni d'une graduation (50 centimètres cubes divisés en dixièmes), au delà de laquelle il y a encore une partie de tube non graduée¹, et à son extrémité inférieure il est relié au tube de niveau *b*, au moyen d'un tuyau souple *k* à parois épaisses. Au-dessus du robinet *c*, qui est construit comme le montre la figure 9², se trouve un entonnoir *d*.

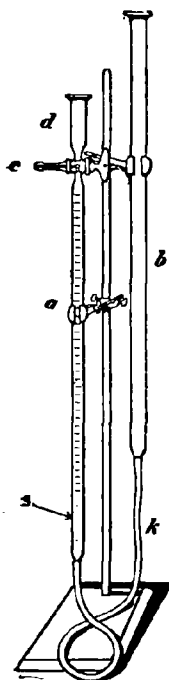


Fig. 11. — Nitromètre de Lunge.

Pour remplir de mercure le tube mesureur, on tourne *c* de façon à faire communiquer *a* avec *d* (fig. 9, I). On élève *b* de façon que son extrémité inférieure soit plus haute que le robinet *c* et l'on verse une quantité de mercure suffisante pour qu'il arrive en *d*. Lors du remplissage, on fait en sorte qu'aucune bulle d'air ne reste adhérente à la paroi du tube mesureur; si cela arrivait, il faudrait éliminer les bulles adhérentes, en frappant légèrement le

tube ou abaissant le mercure. Maintenant, on tourne le robinet de façon que *a* soit fermé, mais que le mercure qui se trouve en *d* puisse s'écouler par le canal axial (voy. fig. 9, II), on le tourne ensuite de façon qu'aucun de ses canaux ne puisse fonctionner et sur son extrémité

¹ Afin que lors de l'agitation il ne pénètre pas d'acide dans le tube souple.

² Une autre disposition du robinet est représentée dans la figure 12 (voy. p. 159).

libre on adapte un petit bout de tube en caoutchouc, que l'on ferme avec une pince.

Pratique de l'analyse. — Le tube de niveau *b* est abaissé de façon que le niveau de son mercure se trouve un peu au-dessous du robinet et, avec une pipette graduée en centièmes de centimètre cube, on verse dans l'entonnoir 0,5 cm³ des nitroses (de nitroses faibles on prend 2-3 cm³). Le robinet est tourné avec précaution, de façon que la solution pénètre lentement en *a* (fig. 9, I); mais avant que la solution se soit complètement écoulée, il faut interrompre de nouveau la communication entre *a* et *d*. Maintenant, on verse dans l'entonnoir un peu d'acide sulfurique pur concentré, exempt de combinaisons de l'azote et on le fait pénétrer en *a* — mais pas complètement. Ce lavage de l'entonnoir est répété en employant en tout 1-2 centimètres cubes de l'acide, et dans cette opération il faut veiller à ce qu'il ne pénètre jamais d'air en *a*¹.

Le tube *a* est maintenant retiré de la pince, puis plusieurs fois tenu presque horizontalement (l'acide doit arriver presque à l'extrémité inférieure de la graduation), relevé ensuite brusquement² et bien secoué pendant 1-2 minutes en position inclinée, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz. Lorsque le tube a été remis dans la pince, on dispose les deux branches de façon que le mercure s'y trouve au même niveau et l'on attend que l'équilibre de température se soit établi et que la mousse se soit complètement affaîsée. On soulève ensuite *b* de façon que le mercure se trouve dans le tube mesureur *a* plus haut de la quantité nécessaire pour compenser la pression de la couche acide en *a*. (On peut pour 1 millimètre de mercure compter 7 millimètres d'acide). Maintenant, on détermine le volume du bioxyde d'azote dégagé, la température à un thermomètre suspendu tout près de l'instrument et la hauteur barométrique, et l'on contrôle de la manière suivante l'exactitude de la mise au point de la colonne mercurielle. Dans l'entonnoir *d*, on verse un peu d'acide et l'on tourne très lentement le robinet de façon à établir la communication entre *a* et *d* (fig. 9, I). Si l'acide tombe en *a*, c'est que la pression était trop faible; si l'acide se soulève, c'est que la pression était trop forte; dans les deux cas, on peut corriger l'erreur en fermant le robinet au moment convenable.

¹ S'il pénétrait de l'air, il se formerait, lors de l'agitation, du peroxyde d'azote reconnaissable à des vapeurs brunes et le résultat serait inexact.

² Dans cette opération on s'arrange de façon, par un certain artifice, que le robinet ne se dérange pas et on ne saisit jamais l'instrument par la partie graduée.

L'expérience terminée, on remonte *b* suffisamment pour que le niveau du mercure soit plus haut que le robinet *c*. On enlève la pince du tuyau souple qui se trouve sur le robinet, on introduit dans l'extrémité du tuyau souple un tube de verre court recourbé par en bas, on tient au-dessous de ce tube un gobelet de verre et, tournant lentement le robinet *c*, on fait communiquer *a* avec l'air extérieur (comme dans la figure 9, III). Après avoir ainsi expulsé tout l'acide, on absorbe le dernier reste avec du papier à filtrer et l'appareil se trouve ainsi tout prêt pour une nouvelle expérience¹.

Le volume de bioxyde d'azote trouvé (1 cm³ AzO pèse, à 0° et 760 mm. de pression barométrique, 1,3419 mgr.) est, suivant le but de l'expérience (voy. Chap. VI), calculé en azote, acide azoteux, anhydride azotique ou acide azotique. On peut pour cela se baser sur les indications numériques suivantes :

AzO (30,04) correspond à HAzO³ (62,05), à $\frac{Az^2O^5}{2}$ 54,04, à $\frac{Az^2O^3}{2}$ (38,04) et à Az (14,08). 1 cm³ AzO indique, par conséquent : 2,816 mgr. HAzO³, 2,414 mgr. Az²O⁵, 1,699 mgr. Az²O³ et 0,627 mgr. Az.

b) Essai du salpêtre.

Si l'on décompose l'azotate de potassium ou de sodium par l'acide sulfurique concentré, en procédant comme il vient d'être dit, on peut calculer, d'après le volume de bioxyde d'azote dégagé, la teneur en acide azotique de la substance essayée.

Dans ce but, on donne au nitromètre une forme un peu différente. Au-dessous du robinet, le tube mesureur est élargi en une boule de 100 centimètres cubes de capacité et au-dessous de cette boule est gravée, sur la partie cylindrique du tube, la marque 100 centimètres cubes. La graduation est encore prolongée sur une capacité de 40 centimètres cubes et la marque 140 se trouve encore à une hauteur suffisante au-dessus de l'extrémité du tube (voy. p. 156, note 1). Le tube

¹ Voici quelques observations, dont il y aura lieu de tenir compte lors du maniment de l'appareil :

1° Si, lors de l'évacuation de l'acide, de l'air venait à pénétrer dans le tube mesureur, il faudrait d'abord, comme lors de l'exécution d'un dosage, l'expulser en agitant avec du mercure.

2° S'il s'accumule trop de sulfate mercurieux en *a*, on peut l'éliminer par lavage avec de l'acide sulfurique concentré pur.

3° Le robinet du nitromètre doit naturellement toujours fermer hermétiquement, ce qui n'est pas possible sans graissage ; mais on doit éviter avec soin qu'il ne pénètre de la matière grasse dans le canal du robinet et que celle-ci ne se mette pas en contact avec l'acide, parce que lors de l'agitation il se produirait une mousse ne s'affaissant que très lentement.

de niveau est également élargi en une boule de même capacité, mais à sa partie inférieure.

Pour effectuer l'analyse, on pèse dans un petit tube étroit une quantité de l'azotate en poudre fine, telle que le volume de bioxyde d'azote devant s'en dégager se trouve entre 100 et 140 centimètres cubes (il suffit de prendre environ 0,55 gr. de KAzO_3 et 0,50 gr. de NAzO_3). Après avoir préparé le nitromètre comme il est dit à la page 156, on fait tomber l'azotate autant que possible sur le fond de l'entonnoir, on ajoute ensuite 0,5 cm^3 d'eau et on attend que presque tout le sel ou tout le sel

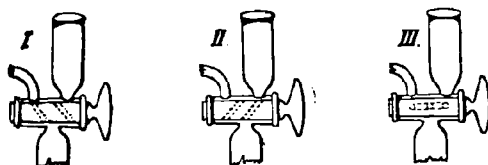


Fig. 12. — Autre forme de robinet du nitromètre de Lunge.

soit dissous. Maintenant, on fait passer la solution en *a* (éventuellement avec le reste des cristaux) en procédant comme il a été déjà dit, on lave avec 0,5 à 1 centimètre cube d'eau au plus et on ajoute de l'acide sulfurique concentré pur (15 cm^3). On produit ensuite la décomposition en procédant comme il a été dit à la page 157, on met provisoirement au point, mais on ne lit qu'après avoir attendu une demi-heure.

Pour le nettoyage du tube et les autres précautions à prendre, on procédera comme il a été dit précédemment.

Comme 1 mol. KAzO_3 (101,9) et 1 mol. NAzO_3 (85,09) = 1 mol. AzO (30,04), 1 cm^3 AzO correspond à 4,52 mgr. KAzO_3 et à 3,801 mgr. NAzO_3 .

Si pour les méthodes décrites en *a*) et *b*) le nitromètre est muni du robinet représenté par la figure 12, on donne à ce dernier, lorsqu'on verse le mercure dans l'appareil, la position I; avant de verser les nitroses ou le salpêtre dans le godet on l'amène à la position III, puis, en le tournant de façon à lui donner la position II, on fait tomber la substance dans le tube mesureur, on revient à la position III et lorsque l'analyse est terminée, on laisse sortir le gaz et le liquide en tournant le robinet dans la position I.

c) Essai du manganèse, du chlorure de chaux, du peroxyde d'hydrogène, du permanganate de potassium, de l'ammoniaque.

Le nitromètre de LUNGE (fig. 11) peut encore, comme appareil mesureur, être l'objet d'une application beaucoup plus générale, surtout lorsque la décomposition de corps, qui réagissent entre eux en dégag-

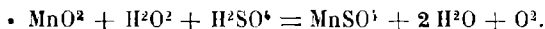
geant un gaz, est effectuée en dehors de l'appareil dans le flacon agitateur représenté dans les figures 8 et 10.

Si l'on met *c* en communication avec *a*, on peut établir le mercure au niveau ; si maintenant on tourne *e* de façon que *d* communique avec l'air extérieur par la clé du robinet, le flacon à agitation chargé peut être adapté sans qu'il se produise un excès de pression en *a*. Tournant ensuite *c* complètement, on met le flacon à agitation en communication avec l'intérieur de *a*. Cette manœuvre ne doit pas amener de changement dans le niveau, autrement on fait de nouveau communiquer d'abord *a*, ensuite le flacon à agitation avec *d* et finalement ce dernier avec *a*. Maintenant, en abaissant *b*, on produit la dépression et en agitant le flacon on produit la décomposition. Lorsque celle-ci est terminée (ce que l'on détermine exactement comme il est dit en 1 et 2) et après avoir attendu un certain temps, on établit le mercure au niveau en *a* et *b*, la communication entre *a* et le flacon à agitation étant ouverte, on ferme complètement le robinet *c* et on note la différence de niveau, la température et la hauteur barométrique.

Le point zéro de l'instrument peut dans ce cas se trouver à une certaine distance du robinet, parce que le volume du gaz n'est pas mesuré directement, mais que c'est un volume de même grandeur d'air déplacé qui est mesuré. L'appareil peut avoir la forme représentée dans la figure 11 ou la forme modifiée décrite à la page 158. Le tube mesureur peut aussi être disposé de façon à avoir supérieurement et inférieurement sur 50 centimètres cubes de graduation la forme cylindrique, tandis que dans le milieu il a la forme d'une boule de 50 centimètres cubes de capacité. Grâce à cette disposition, il sera possible d'effectuer les analyses les plus différentes, sans que le tube soit rendu incommode par sa longueur. Comme liquide obturateur, on peut employer le mercure ou l'eau, ou bien une solution saline¹.

1. — Essai du manganèse.

Si l'on met ensemble en solution acide du peroxyde de manganèse et du peroxyde d'hydrogène, les deux corps se réduisent réciproquement avec dégagement d'oxygène, dans le sens de l'équation :

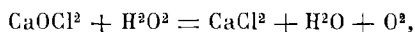


¹ Si l'instrument est pourvu du robinet représenté dans la figure 12, on fait communiquer dans la position I le flacon à agitation avec le tube mesureur, on donne pendant un instant la position II, on amène le mercure à la marque et maintenant on revient à la position I, après quoi on produit la dépression et ensuite la décomposition.

Comme 1 centimètre cube d'oxygène pèse à l'état normal 1,429 mgr., chaque centimètre cube O (d'après la proportion $\text{MnO}^2 : \text{O}^2 = 87 : 32 = x : 1,429$) correspond à l'état normal à 0,00388 gr. MnO^2 . On a donc à peser par chaque volume de 50 centimètres cubes du tube mesureur, suivant la disposition de ce dernier, environ 0,19 gr. de manganèse pulvérisé aussi finement que possible¹. La substance est placée dans le flacon et elle est d'abord agitée avec de l'acide sulfurique dilué, afin de décomposer le carbonate qui peut être présent. Le petit vase a_1 ayant été introduit dans a , on le remplit d'une solution de peroxyde d'hydrogène² et on établit la communication avec le tube mesureur, disposé comme il a été indiqué précédemment. Après avoir laissé séjourner le flacon a pendant quelques minutes dans de l'eau à la température de l'appartement, on abaisse le tube de niveau et l'on produit la décomposition, en agitant pendant quelques instants. Le dégagement gazeux est généralement terminé³ au bout de cinq minutes⁴. On remplace le flacon dans l'eau et, aussitôt⁵ que l'équilibre de température s'est établi, on met au point et on lit comme il a été indiqué précédemment.

2. — Essai du chlorure de chaux.

Comme le peroxyde d'hydrogène et le chlorure de chaux se décomposent mutuellement, d'après l'équation suivante :



chaque volume d'oxygène dégagé correspond (voy. p. 94) à un volume égal de chlore actif présent dans le chlorure de chaux; 1 centimètre cube de chlore pèse à l'état normal 3,1577 mgr.

La solution de chlorure de chaux est préparée, d'après les indications données à la page 95, par dissolution à un litre de 8 grammes environ et à chaque essai 40-50 centimètres cubes sont versés dans le flacon où la décomposition doit avoir lieu, c'est-à-dire dans le flacon à agitation, en dehors du petit vase intérieur. Dans ce dernier, on intro-

¹ Les manganèses durs ne peuvent pas être essayés d'après cette méthode.

² D'après l'équation donnée, 87 parties en poids MnO^2 exigent pour leur décomposition 34,0152 parties en poids H^2O^2 , par conséquent, 0,19 gr. MnO^2 exigent 0,074 gr. H^2O^2 , c'est-à-dire 3,7 cm³ d'une solution à 2 p. 100 de H^2O^2 . Au lieu de cette quantité, on emploie un léger excès. — (La teneur de la solution de peroxyde d'hydrogène employée peut être déterminée d'après 3).

³ Le contenu du flacon doit alors consister en un résidu blanc.

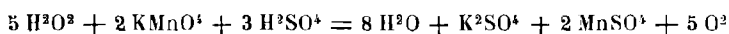
⁴ Si l'on agite trop longtemps, il peut aussi se dégager de l'oxygène par décomposition spontanée du peroxyde d'hydrogène et, par suite de cela, le résultat obtenu est trop élevé.

⁵ A cause de ce qui est dit dans la note 4.

duit une solution de peroxyde d'hydrogène, rendue alcaline en ajoutant goutte à goutte de l'hydroxyde de sodium¹. La décomposition est effectuée d'après les indications données en 1. Il faut surtout ne pas manquer de lire rapidement le volume du gaz, une fois l'équilibre de température obtenu.

3. — Peroxyde d'hydrogène, permanganate de potassium.

Ces deux corps (voy. 74), en présence d'acide sulfurique, se décomposent mutuellement, avec dégagement d'oxygène, de la manière suivante :



La quantité de l'oxygène dégagé peut donc servir de mesure aussi bien pour la quantité du permanganate de potassium présent que pour celle du peroxyde d'hydrogène. On peut, par conséquent, en présence d'acide sulfurique, déterminer le titre d'une solution de peroxyde d'hydrogène avec un excès de permanganate de potassium, celui d'une solution de permanganate avec un excès de peroxyde d'hydrogène (voy. p. 66).

On opère dans ce but exactement comme il a été dit en 1. Lors des déterminations, on introduit le permanganate de potassium dans le flacon extérieur et on agit pendant une minute.

Comme 1 centimètre cube d'oxygène pèse 1,429 mgr., chaque centimètre cube du gaz réduit à l'état normal indique, d'après les proportions :

$$\text{KMnO}^4 : 5 \text{O} = 158,2 : 80 = x : 1,429$$

$$\text{H}^2\text{O}^2 : \text{O}^2 = 34,0152 : 32 = x : 1,429,$$

2,825 mgr. KMnO^4 ou 1,519 mgr. H^2O^2 .

Il faut donc, pour obtenir environ 50 centimètres cubes de gaz, employer, lors de la fixation du titre du permanganate normal décime, 40 centimètres cubes et pour le peroxyde d'hydrogène commercial à 2 p. 100 environ, 3-4 centimètres cubes.

4. — Ammoniac et sels d'ammonium.

On procède à la détermination avec la solution d'hypobromite de sodium, en tenant compte des indications données à la page 152 et opérant comme il est dit en 1.

Les méthodes dont il vient d'être question peuvent aussi pour la plupart être appliquées, sans le flacon à agitation, dans le nitromètre

¹ Si le peroxyde d'hydrogène n'est pas pur, il se produit alors un précipité (SiO^2 , Al^2O^3), qui n'est pas séparé par filtration.

même. Au lieu du mercure, qui serait attaqué, on emploie alors comme liquide obturateur de l'eau ou une solution saline. La solution à essayer est d'abord introduite dans l'appareil, l'entonnoir est lavé avec de l'eau et une forte dépression est produite. On fait ensuite pénétrer le deuxième élément, après quoi, on provoque la décomposition par agitation.

5. — Volumètre à gaz de Lunge.

Avec cet instrument, l'exécution des opérations relatives à l'analyse des gaz, comme celles qui sont décrites dans les exemples précédents, sont beaucoup simplifiées. Il évite tous les calculs, parce que sur et dans l'instrument lui-même, grâce à une ingénieuse disposition, est effectuée la réduction du volume du gaz dégagé à celui qui correspond à l'état normal.

Tout volume de gaz, quel qu'il soit, enfermé dans un nitromètre, doit toujours subir un changement suivant la température et la pression. Si donc, un temps quelconque après avoir enfermé le gaz, on met au niveau les deux surfaces mercurielles, on reconnaîtra toujours quel changement le volume primitivement enfermé a subi. D'un autre côté, on sait toujours également à combien s'élevait au moment de la mise au point du nitromètre le volume que l'on vient d'observer.

Si donc, par exemple, 100 centimètres cubes de gaz ont été primitivement mesurés à l'état normal et si l'on a trouvé que à un autre moment, après la mise au niveau, que le volume s'élève, par exemple, à 103,7 cm³, ces 103,7 cm³ doivent être réduits à 100 centimètres cubes.

Si, par conséquent, en se servant d'un autre instrument, lors de l'exécution des méthodes décrites dans les pages précédentes, on a obtenu un volume de gaz déterminé de M cm³ et si en même temps on avait fait l'observation dont il vient d'être question sur le nitromètre préparé comme il a été dit, on pourrait, sans déterminer la hauteur barométrique et la température, réduire le volume M à l'état normal, parce qu'il peut être calculé d'après la proportion $103,7 : 100 = M : x$.

En se basant sur ces considérations, on peut, à l'aide d'un nitromètre rempli de mercure, dans le tube mesureur duquel on a injecté quelques gouttes d'eau¹, construire un « instrument de réduction » simple. On procède pour cela de la manière suivante : La température et la hauteur barométrique sont déterminées et d'après la formule indiquée

¹ Pour le remplissage de ce tube, il faut employer de l'air complètement saturé de vapeur d'eau, parce que dans les méthodes décrites les gaz sont aussi mesurés dans cet état.

page 142, on calcule le volume qu'occuperaient 100 centimètres cubes

d'air saturé d'humidité, supposé à l'état normal dans ces conditions. Ce volume de gaz est enfermé dans le nitromètre et l'instrument ainsi préparé est placé à côté de l'appareil avec lequel on travaille.

La lecture du volume de gaz dégagé peut être effectuée un nombre de jours quelconque après la mise au point de l'appareil réducteur et dans n'importe quelles conditions, on pourra toujours calculer simplement comme il a été dit plus haut — en admettant que le robinet de l'instrument de réduction ferme bien — la réduction à l'état normal du volume de gaz observé.

Mais le temps nécessaire pour cela est aussi épargné par le *volumètre à gaz* représenté par la figure 13, dans lequel le « tube de réduction » décrit est en communication directe avec le « nitromètre ».

A est le tube mesureur, B le tube de niveau du nitromètre, R le tube de réduction. Ces trois tubes communiquent entre eux au moyen d'un tube à trois branches, à chacune desquelles ils sont reliés à l'aide de tuyaux en caoutchouc.

Les robinets h et h_1 étant ouverts, on remplit l'instrument, par l'intermédiaire de B, avec une quantité de mercure suffisante pour que ce dernier arrive en R, à peu près jusqu'à la marque 100. Le mercure

s'établira ensuite dans les trois tubes à la même hauteur.

Maintenant, après avoir injecté quelques gouttes d'eau par h , on

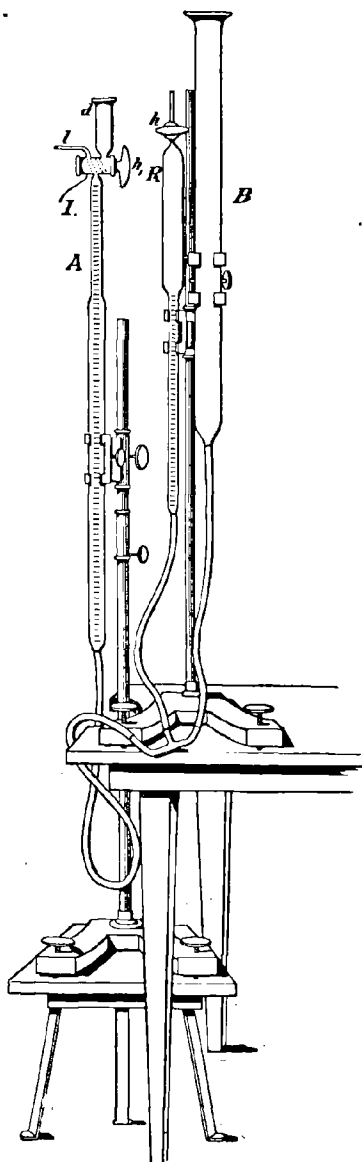


Fig. 13. — Volumètre à gaz de Lunge.

mesure en R, en abaissant B avec précaution, une quantité d'air telle qu'elle s'élèverait à 0° et 760 millimètres de pression à 100 centimètres cubes et l'on ferme le robinet *h*. Pendant toute la durée de la mise au point, il n'y a pas à s'occuper du niveau du mercure qui se trouve dans le tube ouvert A.

On peut maintenant se servir de l'instrument ainsi préparé comme de tout nitromètre, c'est-à-dire effectuer l'analyse dans le tube mesureur A lui-même ou avec le flacon agitateur suspendu à ce tube.

Dans les deux cas, on travaille d'abord comme il est indiqué pages 156 et 160.

Si le dégagement du gaz a été produit dans le *nitromètre même*, lorsqu'il est terminé, on soulève d'abord B suffisamment pour que le niveau du mercure qui se trouve en R arrive à 100. Maintenant, sans modifier les niveaux de B et de R l'un par rapport à l'autre, on amène le niveau du mercure en A et celui en R dans un plan horizontal.

Mais si la décomposition est effectuée dans un *flacon agitateur*, il faut, lorsqu'on donne au robinet la position désignée par I dans la figure 12 — parce que l'air enfermé dans le flacon était avant le commencement de l'analyse sous la pression atmosphérique — soulever B seul, de façon que le mercure se trouve au niveau dans A et B, puis fermer ensuite le robinet *h*₁ (voy. position III, fig. 12), puis élever B suffisamment pour qu'il se trouve en B exactement 100 centimètres cubes de gaz et après cela mettre au niveau le mercure de A et R.

Dans les *deux cas*, les gaz se trouvent alors enfermés en A et en R dans les mêmes conditions — sous la même pression et à la même température. Comme le gaz enfermé en R a été réduit au volume de 100 centimètres cubes occupé par lui à l'état normal, celui qui se trouve en A doit s'être aussi modifié proportionnellement; la seule lecture du gaz qui se trouve en A suffit donc pour faire connaître la valeur réelle du volume dégagé.

Le réglage des tubes l'un par rapport à l'autre est effectué de la manière suivante : L'analyse terminée¹, A est fixé dans le support de façon que le niveau de son mercure se trouve à peu près à la moitié de la hauteur de la graduation que porte le tube R. Maintenant, on soulève d'abord suffisamment B pour que dans le tube R le mercure arrive à la marque 100 et ensuite B et R en même temps, sans changer leur position réciproque, afin que dans A et R le mercure arrive au niveau. Il se produit alors facilement un petit déplacement du niveau du mer-

¹ Lorsqu'on se sert du flacon agitateur, après avoir rétabli la pression atmosphérique en A (voy. plus haut).

cure en R et en B, déplacement qui toutefois peut être corrigé par un petit changement dans la position de B¹.

Le « volumètre à gaz » lui-même devra surtout servir comme instrument de mesure, et les décompositions devront toujours être effectuées en dehors du tube mesureur. Mais pour l'exécution des analyses dans lesquelles le gaz dégagé ne doit pas être mis en contact avec l'air, comme lors de l'essai des nitroses et du salpêtre, on a besoin d'un vase à décomposition offrant une disposition particulière. De ce dernier, on fait passer le gaz, une fois la réaction terminée, dans le volumètre à gaz.

On se sert pour cela, et c'est ce qu'il y a de plus convenable, d'un appareil offrant une disposition analogue à celle du nitromètre, dans lequel le tube mesureur est remplacé par un vase cylindrique non gradué, long de 12 centimètres environ et d'une capacité de 100-150 centimètres cubes, et le tube de niveau par une boule de grosseur correspondante, le vase cylindrique étant muni d'un entonnoir au-dessus du robinet représenté dans la figure 12. Avant d'effectuer la décomposition, on munit le tube *c* de l'appareil (fig. 11) d'un court tube en caoutchouc. En soulevant la boule de niveau (le robinet étant dans la position I), on en fait sortir le mercure, on ferme le robinet et l'on bouche le tube en caoutchouc en y introduisant une baguette de verre arrondi.

Maintenant, on effectue la décomposition dans l'appareil comme il a été dit à la page 157 et, pendant que s'égalise la température dans le vase à décomposition, on remplit aussi le tube mesureur A du volumètre à gaz avec du mercure, de façon que celui-ci s'écoule par *L* (position I du robinet, fig. 12). Après avoir enlevé la baguette de verre qui se trouve sur le vase à décomposition (en pressant avec les doigts sur le tube en caoutchouc, afin qu'il ne pénètre pas d'air), on réunit les robinets des deux instruments. On abaisse alors B, on élève la boule de niveau de l'appareil à décomposition, puis ouvrant le robinet, on établit la communication des deux appareils et on laisse pénétrer le

¹ Dans ce but, chaque tube est maintenu isolément par une forte pince, et en outre les deux pinces de B et de R sont reliées entre elles de façon qu'à l'aide d'une coulisse commune elles puissent être déplacées sur leur support.

La lecture des deux niveaux en A et B peut être beaucoup facilitée à l'aide d'un alidade ou mieux encore d'une lunette.

On a remplacé le robinet *h* qui se trouve sur le tube de réduction de l'instrument par d'autres modes de fermeture. On a aussi, après le réglage, fermé le tube à la lampe. Cela est à recommander pour l'usage dans la pratique, mais comme il est important que les étudiants apprennent à connaître toutes les opérations décrites, il sera convenable de se servir d'abord d'un appareil comme celui que représente la figure 13.

gaz jusqu'à ce que l'acide qui se trouve dans le vase à dégagement arrive exactement jusqu'au robinet du volumètre à gaz¹.

6. — Fluoromètre de Hempel.

Les appareils de LUNGE ont conduit à effectuer par la voie gazométrique un grand nombre de déterminations quantitatives, objet pour lequel ils ont été plus ou moins transformés. Ces procédés ont naturellement une valeur pratique toute spéciale; ils permettent de doser des corps plus commodément ou plus exactement que cela n'est possible par la voie pondérale ou volumétrique.

A ces méthodes appartient le dosage du fluor à l'aide du fluoromètre d'HEMPEL. La substance contenant du fluor est décomposée, après addition d'acide silicique pur, par l'acide sulfurique concentré et le fluorure de silicium dégagé est mesuré (voy. Analyse des silicates fluorifères, dans le Chap. V).

Description de l'appareil. — B est le tube mesureur divisé en cinquièmes de centimètre cube; sa capacité est égale à 100-150 centimètres cubes et sa longueur est celle d'un baromètre; C est le tube de niveau. Le ballon à dégagement A se compose d'une boule *b*, de 100 centimètres cubes de capacité et du col *a*, de 9-10 millimètres de diamètre, avec une soupape à cloche *c*, que l'on peut fermer avec un bouchon usé à l'émeri, et un ajutage *e* adapté à la moitié de sa longueur. Ce dernier est lui-même adapté par usure à l'émeri dans l'extrémité supérieure *f* de B. Au-dessous de *f*, se trouve, à une faible distance, une marque *g*, au-dessous de laquelle est gravé, à une distance de 7-10 centimètres, le trait zéro de la graduation.

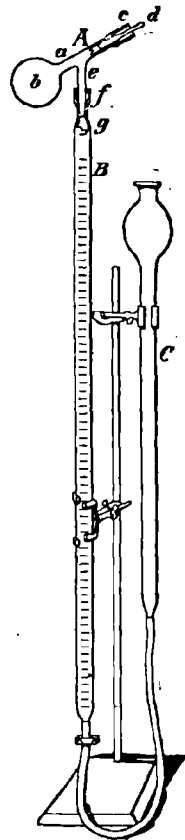


Fig. 14. — Fluoromètre de Hempel.

¹ Pour la réduction et la lecture du volume du gaz, il faut procéder comme il a été indiqué, mais en n'oubliant pas que l'instrument a été réglé pour l'air *humide*, tandis qu'ici on a à mesurer un volume de gaz dégagé au-dessus d'acide sulfurique, par conséquent sec. Il faut, à cause de cela, prendre dans la table I, qui se trouve à la page 142 la tension correspondant à la température qui règne et amener le mercure dans le tube de réduction, non pas à 100, mais à un niveau réduit du nombre des millimètres lus dans la table.

Dans A, on introduit la substance réduite en une poudre très fine, en la faisant tomber d'un tube à pesées, dans lequel on a déterminé son poids ; on ajoute ensuite une quantité 20 fois plus grande de poudre de quartz, préparée par calcination de cristal de roche pulvérisé dans un courant d'oxygène, et en agitant on mélange intimement les deux substances. Après avoir, en élevant C, amené au zéro le mercure de B, *on ferme hermétiquement le tube en caoutchouc en le pressant à l'aide d'une pince*. On verse ensuite jusqu'en *g* de l'acide sulfurique concentré et l'on abaisse C, après quoi A est enfoncé dans la burette et du mercure est ensuite versé dans *f* en quantité suffisante pour couvrir la surface usée à l'émeri.

Maintenant, on attend un quart d'heure¹ et on lit la température sur le thermomètre suspendu à l'instrument, ainsi que la hauteur barométrique. Cela fait, on introduit à l'aide d'une pipette 50 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré² dans le petit ballon A, qui ne doit être rempli qu'à moitié³, on met *d* en place et de la même manière que *f* on remplit *c* avec du mercure. Dans ces opérations, il faut éviter tout échauffement de A par le contact de la main.

Maintenant, on ouvre la pince, et il est ainsi produit un vide en A ; on chauffe *b* avec une petite flamme, ce qui donne lieu à un abaissement du mercure. En même temps, on règle la position de C, de façon qu'il y ait toujours un excès de pression de 10 à 15 centimètres et en mouvant le support avec précaution on agite le contenu de A. Si on s'arrange de façon qu'au bout de vingt minutes l'acide sulfurique soit en pleine ébullition, la décomposition est alors terminée et l'acide qui se trouve en *b* ne mousse plus, le quartz en excès se dépose rapidement au fond du ballon et la paroi de verre est légèrement mouillée.

Il faut maintenant laisser l'appareil se refroidir complètement, ce qui exige au moins deux heures. Pendant ce temps, il faut abaisser et relever C, afin de faire disparaître l'excès de pression. Lorsque l'appareil a pris la température de l'appartement, on met de niveau les deux surfaces mercurielles, on note le niveau dans le tube B, la température de l'appartement, ainsi que la hauteur de la couche d'acide sulfurique sus-jacente. Cette dernière hauteur est convertie en hauteur de

¹ Afin que l'appareil reprenne la température de l'appartement, si le contact de la main le lui avait fait perdre.

² Préparé en chauffant, dans une capsule de porcelaine, l'acide concentré du laboratoire avec des fleurs de soufre, séparant ensuite par décantation le soufre fondu et évaporant aux deux tiers du volume primitif.

³ Autrement, par suite de la mousse produite par l'ébullition, le liquide pourrait facilement déborder et passer dans la burette.

mercure (voy. p. 157), puis elle est retranchée de la hauteur barométrique observée et maintenant on calcule le volume du fluorure silicium dégagé, volume auquel on doit ajouter, comme valeur de correction, 1,4 cm³ pour l'absorption du gaz par l'acide sulfurique concentré. (1 centimètre cube de fluorure de silicium, SiF⁴, pèse à l'état normal 4,66414 mgr. et correspond à 3,398 mgr. de fluor¹.)

B. — Analyse des mélanges gazeux (analyse des gaz dans le sens restreint).

L'analyse des mélanges gazeux a acquis une très grande importance pour le contrôle du processus de réactions chimiques, que celles-ci se passent dans les fours de fusion ou dans des foyers, dans les chambres de plomb des fabriques d'acide sulfurique ou dans les fours à cuire la porcelaine, et en général pour un grand nombre d'opérations industrielles. Fréquemment, elle constitue le seul moyen permettant de se rendre compte de la marche de processus chimiques et de régler le travail.

La *prise des échantillons de gaz* a lieu le plus souvent de la manière suivante : Dans un point convenablement choisi de l'enceinte dont le gaz doit être analysé, on introduit un tube ouvert aux deux bouts, fait d'une matière résistant aux gaz, et que l'on peut éventuellement, au moyen d'un courant d'eau, préserver de l'action des gaz chauds de la flamme.

Il y a relativement au prélèvement des échantillons de gaz, deux cas à distinguer :

1. *Les gaz à analyser sont sous une pression plus faible que la pression atmosphérique.* Ils doivent alors être aspirés par le tube au moyen d'un appareil approprié (aspirateur, pompe à air et à eau).

Si l'analyse doit être faite sur place, les gaz, *après que tout l'air a été éliminé du conduit*, sont introduits directement dans l'appareil servant à l'analyse, de la façon qui sera décrite pages 172 et 186.

¹ Si pendant l'expérience la hauteur barométrique ou la température ont varié, il faut naturellement effectuer une correction s'étendant au contenu total de l'appareil (SiF⁴ + air, dont le volume doit être approximativement connu).

Le nettoyage de l'appareil est effectué de la manière suivante : Pendant que les deux colonnes mercurielles sont de niveau, on introduit en *f*, à la place du petit ballon *a*, un bouchon avec tube de verre recourbé en U. Maintenant, en soulevant le tube de niveau, on élimine de B le gaz et l'acide sulfurique et ensuite on referme solidement la pince. Après avoir vidé le contenu du ballon, on lave ce dernier avec de l'eau et on le sèche ensuite avec soin. (Relativement au séchage complet, voy. p. 51).

Si l'analyse n'est pas effectuée dans le lieu où l'échantillon est prélevé, des tubes collecteurs en verre ayant la forme de pipettes doivent être remplis avec le gaz. Ces tubes ont environ 300 centimètres cubes de capacité et ils se terminent aux deux bouts par des pointes capillaires de 3-4 millimètres de diamètre, qui peuvent être fermées au moyen de bouts de tuyaux en caoutchouc, munis de robinets à pince. A travers le tube collecteur placé verticalement, on aspire le gaz et au bout d'un temps suffisant on ferme les deux robinets, l'inférieur d'abord, puis le supérieur. Pressant ensuite fortement à l'aide des doigts les tuyaux en caoutchouc, on y introduit des baguettes de verre rondes jusqu'aux pointes capillaires et l'on enlève les robinets à pince.

Lorsqu'on veut retirer l'échantillon de gaz de ces pipettes, on plonge celles-ci dans une haute éprouvette remplie d'eau ou de mercure, on ouvre l'ajutage inférieur sous l'eau ou le mercure, et du supérieur — qui se trouve au-dessus du liquide de l'éprouvette — on retire un peu la baguette de verre, sans l'enlever complètement. Maintenant on referme avec un robinet à pince, on retire tout à fait la baguette et, à sa place on met un tube capillaire communiquant avec l'appareil à analyse et par lequel on aspire ensuite le gaz dans ce dernier¹.

2. *Le gaz à analyser est sous pression.* — On peut alors le refouler directement dans l'appareil à analyse ou la pipette, mais, comme dans le premier cas, on doit éliminer complètement du conduit l'air qui se trouve jusqu'à ces appareils. Il convient de procéder dans ce but de la manière suivante. On intercale dans le conduit, près de l'appareil à analyse ou de la pipette, une pièce en **T**, dont l'extrémité inférieure est d'abord fermée au moyen d'un tuyau en caoutchouc et d'un robinet à pince, pendant que le gaz traverse le conduit principal. Lorsque tout l'air est expulsé de ce dernier, on le ferme derrière la pièce en **T**, on ouvre le robinet à pince, on laisse par conséquent sortir le gaz par le tube inférieur. Au bout de quelques instants, on relie ce dernier tube avec l'appareil collecteur, qui peut être vide ou rempli d'eau ou de mercure et qui maintenant se remplit du gaz.

Le prélèvement des échantillons de gaz qui vient d'être décrit peut être modifié de diverses manières. Il a lieu le plus souvent pendant le cours du travail et on se familiarise promptement avec cette opération. Pour les étudiants, il est surtout important qu'ils apprennent à connaître le *maniement des appareils servant aux analyses*, et c'est pour

¹ Lorsque les échantillons de gaz doivent être conservés pendant longtemps, les tubes doivent être fermés par fusion à la lampe; de ces tubes, on fait passer le gaz dans l'appareil à analyse en procédant à peu près comme il est dit plus haut.

cela qu'il est convenable d'employer pour les exercices à effectuer dans le laboratoire des mélanges gazeux préparés artificiellement avec une composition semblable à celle des mélanges qui se rencontrent dans l'industrie. Ces mélanges sont conservés dans des gazomètres sur de l'eau qui a été saturée avec le gaz (voy. p. 186, note 1), ils sont sous pression et il est ainsi possible d'en remplir commodément les appareils d'analyse. L'air et le gaz d'éclairage conviennent aussi pour les exercices de laboratoire.

Nous nous occuperons ici des gaz qui se rencontrent le plus fréquemment : *acide carbonique, hydrocarbures lourds* (éthylène, benzène, acétylène, etc.), *oxygène, oxyde de carbone, méthane et hydrogène*, ainsi que *l'azote*.

Si l'on a à analyser un pareil mélange, on peut, par l'action successive de différents agents chimiques, éliminer les quatre premiers gaz et, d'après la diminution de volume observée dans chaque cas, déterminer la quantité de l'élément éliminé. Pour le méthane, l'hydrogène et l'azote, il n'existe pas de moyens agissant de cette façon. Leur quantité doit, par suite, être déterminée d'une autre manière, qui sera indiquée ultérieurement (voy. p. 192).

L'élimination, de la façon qui vient d'être décrite, *des différents éléments* (acide carbonique, hydrocarbures lourds, oxygène, oxyde de carbone) peut avoir lieu dans le *tube mesureur* même ou dans des *appareils* particuliers en communication continue avec lui ou avec lequel on les fait communiquer suivant le besoin.

Nous avons donc d'après cela à distinguer deux catégories, parmi les méthodes et appareils usités pour les analyses dont nous nous occupons ici.

A. — *Analyse complète d'un mélange gazeux dans le tube mesureur même.*

Parmi les nombreux appareils proposés pour cet objet, nous ne décrirons ici que la *burette de BUNTE*.

7. — **Burette de Bunte.**

Cet appareil est employé pour le dosage de l'acide carbonique, de l'oxygène, de l'oxyde de carbone et de l'azote, quel que soit le nombre des gaz désignés qui se trouvent dans le mélange à essayer. On peut donc doser, par exemple, l'oxygène dans l'air, l'acide carbonique dans les gaz des fours à chaux ou de gazogènes, l'acide carbonique et l'oxygène dans les gaz de combustion et tous les quatre dans les gaz des

hauts fourneaux, etc. *On emploie toujours pour cela 100 centimètres de gaz et on évite la réduction à la pression et à la température normales.*

Disposition de l'appareil. — Le tube mesureur, dans sa partie supérieure, est identique avec le nitromètre décrit à la page 150; au-dessous

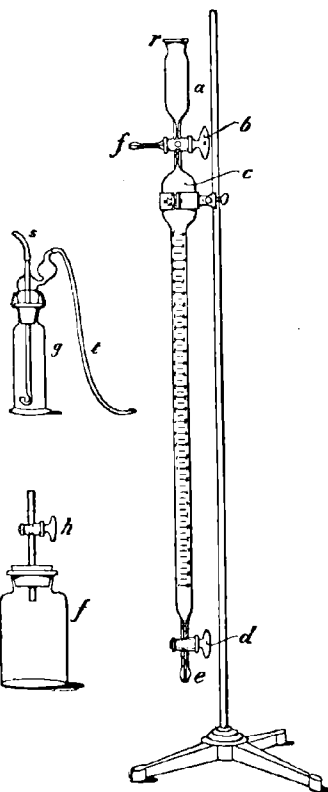


Fig. 15. — Burette de Bunte.

du robinet à trois voies *b* (pour sa construction, voy. la figure 9) se trouve d'abord un élargissement contenant environ 50 centimètres cubes et au-dessous de ce dernier le tube mesureur proprement dit, qui est cylindrique et gradué en 0,2 cm³. Ce tube peut aussi être fermé inférieurement au moyen d'un robinet simple *d* (fig. 15), placé également entre deux tubes capillaires. Immédiatement au-dessous de la fermeture à robinet *b*, est gravée la marque 100; le zéro est, par conséquent, près de *d*, bien que cependant à une distance telle que la graduation se prolonge au-dessous de lui de 14 centimètres cubes environ. Sur l'entonnoir *a*, qui se relie également par un tube capillaire au robinet *b*, est gravée une marque à une certaine distance de ce dernier. La burette tout entière est suspendue par son élargissement supérieur à l'aide d'une pince facile à séparer du support.

Mode opératoire. — Pour remplir la burette avec le gaz à essayer, on procède de la manière suivante. D'un réservoir placé à un niveau supérieur (un flacon avec tubulures), on fait couler par *e* de l'eau dans le tube, jusqu'à ce qu'elle sorte par *f*, en se servant pour cela d'un tuyau en caoutchouc muni d'un robinet à pince. On ferme ensuite *d*, on retire de *e* le tuyau en caoutchouc et on relie *f* avec le conduit communiquant avec le point où a lieu la prise d'échantillon du gaz, l'air en ayant été préalablement éliminé. Si maintenant on ouvre *d*, l'eau

s'écoule et aspire le gaz. On laisse couler l'eau, jusqu'à ce qu'elle soit descendue à environ 4 centimètres cubes au-dessous de la marque zéro. Maintenant, on ferme le robinet *d*, ensuite *b* (en mettant ce dernier en position telle qu'en le tournant ultérieurement on puisse mettre *a* et *c* en communication; voy. la fig. 9, p. 149) et on remplit l'entonnoir avec de l'eau jusqu'à la marque.

Si maintenant on veut avoir dans la burette exactement 100 centimètres cubes de gaz, parce qu'alors on peut s'épargner tous les calculs et lire directement sur la burette les volumes pour 100, on prend d'une main le flacon *g* rempli aux trois quarts d'eau, puis le tube souple *t* dans la bouche et en soufflant on provoque l'écoulement de l'eau par l'autre tube souple *s*; pendant que l'eau s'écoule¹, on amène *g* au-dessous de *e*², on relie *s* avec *e* et, soufflant toujours, on ouvre *d*; le liquide est ainsi refoulé de bas en haut dans le tube mesureur et le gaz est comprimé (à environ 95 centimètres cubes). On ferme ensuite *d* et on retire *g*.

On a maintenant le volume de gaz enfermé dans la burette, s'élevant primitivement à plus de 100 centimètres cubes, comprimé à un volume plus petit que 100 centimètres cubes. On ouvre alors lentement *d*, de façon à faire écouler par *e* la quantité d'eau nécessaire pour que le volume du liquide se trouve exactement à zéro. A ce moment, on ferme *d*. Le gaz dans le tube mesureur se trouve toujours sous un excès de pression, parce qu'on avait aspiré plus de 100 centimètres cubes. On supprime cet excès de pression en ouvrant un instant le robinet *b*, de façon que cet excès puisse se dégager à travers l'eau contenue dans l'entonnoir.

Après cette opération, le volume des gaz s'élevant exactement à 100 centimètres cubes dans le tube mesureur se trouve sous la pression de la colonne d'eau renfermée dans l'entonnoir, et cet état doit être rétabli après chacune des absorptions³.

*Élimination ou absorption des éléments*⁴. — Pour introduire dans la

¹ On ne doit naturellement laisser passer aucune bulle d'air dans le tube capillaire qui se trouve au-dessous du robinet.

² La distance entre *e* et la table doit dès le commencement être ménagée de façon que l'on puisse relier *e* avec les vases *g* et *f* sans déplacer la burette.

³ On peut aussi, sans la charger préalablement d'eau, remplir la burette avec le gaz en y faisant passer un courant de ce dernier, puis y refouler de l'eau par *e* et amener à 100 comme il a été dit plus haut; mais il faut alors avoir des poumons vigoureux pour pouvoir comprimer le volume du gaz à moins de 100 centimètres cubes.

⁴ L'expression *absorption* des éléments du mélange gazeux n'est pas tout à fait exacte, parce que le plus souvent ils ne sont pas éliminés avec un autre corps par dissolution, mais par un processus chimique; nous devons cependant conserver ici cette expression, qui est généralement usitée.

burette le liquide absorbant qui convient pour chaque gaz, on y raréfie l'air; à cet effet, on relie à *e* le flacon *f*, dans lequel on a fait le vide, on ouvre avec précaution d'abord *h*, ensuite *d* et — pendant que la main tient le robinet *d* — on aspire du tube mesureur une quantité de liquide telle qu'il ne reste plus qu'un peu d'eau au-dessus du robinet *d*. On ferme ensuite *d*, puis *h* et l'on retire *f*. Maintenant, avec la main droite, on place sous *e* une petite capsule en porcelaine profonde, contenant une solution du liquide absorbant correspondant au volume de l'eau aspirée. Tout en maintenant *e* au-dessous de la surface du liquide, on ferme le robinet *d*, lorsque le liquide cesse de monter, et l'on retire la capsule.

Maintenant, on saisit d'une main la pince de la burette, on la détache du support avec l'autre, puis, avec le thénar de la main, on ferme l'ouverture supérieure *r* de l'entonnoir *a*, un peu rétrécie dans ce but, on met la burette en position horizontale et on la meut dans cette position pendant quelques minutes⁴. On replonge ensuite *e*, sans suspendre de nouveau la burette à son support, dans le liquide absorbant. Ce dernier, par suite de la diminution du volume gazeux, monte encore dans la burette. Maintenant, on agite de nouveau et on recommence la série des opérations, jusqu'à ce que le réactif cesse de monter dans le tube; l'absorption étant alors terminée, on remet la burette dans son support.

Lecture de la différence de niveau. — Le gaz doit d'abord être ramené à la pression exacte. Dans ce but, on tourne le robinet *b* de façon à établir la communication entre *a* et *c*, et, tout en maintenant l'entonnoir plein d'eau jusqu'à la marque, on laisse pénétrer en *c* autant d'eau qu'il en peut couler librement. (Il est ainsi produit en même temps un lavage des parois de la burette.) Maintenant, on ferme *b* et on note le niveau du liquide.

Cependant, comme les différents liquides absorbants ont un pouvoir adhésif et une tension autres que l'eau, il vaut mieux remplacer par de l'eau la solution absorbante, ou effectuer une expérience de contrôle en procédant ainsi. Dans ce but, on remplit d'abord l'entonnoir tout entier avec de l'eau et on ouvre ensuite *b*, ainsi que *d*. Il se produit maintenant un écoulement par *e*. Pendant ce temps, on maintient l'entonnoir constamment plein et l'on ajoute de l'eau, jusqu'à ce que la réaction primitive de la solution qui s'écoule ait disparu. On ferme ensuite *d*,

⁴ Afin d'éviter tout échauffement du gaz, elle ne doit jamais être saisie directement, mais par l'intermédiaire de la pince.

on remplit de nouveau l'entonnoir jusqu'à la marque, on ferme aussi *b* et maintenant on note la différence de niveau : le volume de l'élément absorbé se trouve ainsi déterminé¹.

On peut maintenant, si c'est nécessaire, procéder à l'absorption d'autres éléments au moyen de réactifs appropriés, en opérant pour cela comme il vient d'être indiqué.

Enfin, la burette est complètement nettoyée et ainsi préparée pour une nouvelle analyse.

Absorption de chaque élément en particulier. — Dans ce qui suit, les éléments sont mentionnés exactement dans l'ordre suivant lequel ils doivent être dosés :

1. *Acide carbonique.* — Liquide absorbant 100 grammes KOH dans 200 centimètres cubes H₂O ; il agit par formation de carbonate. Le lavage subséquent à l'eau n'est pas absolument nécessaire.

2. *Oxygène.* — Liquide absorbant : mélange de 180 grammes de potasse caustique dans 300 centimètres cubes d'eau et de 12 grammes d'acide pyrogallique dans 50 centimètres cubes d'eau. (Il agit par formation de produits d'oxydation du pyrogallof.) Il est convenable d'aspirer d'abord 5 centimètres cubes d'acide pyrogallique, d'ajouter ensuite environ 20-30 centimètres cubes de lessive de potasse dans la capsule et de les aspirer également. La burette doit être lavée après l'absorption de l'oxygène².

3. *Oxyde de carbone.* — Liquide absorbant : solution ammoniacale de chlorure cuivreux, qui est préparée de la manière suivante : Un quart de litre de solution de chlorure d'ammonium saturée à froid est mélangé avec un volume égal d'ammoniaque ; le mélange est fortement agité dans un flacon bouché à l'émeri avec de la tournure ou des rognures de tôle mince de cuivre et il est ensuite étendu avec de l'eau jusqu'à disparition de la forte odeur d'ammoniac.

La combinaison résultant de l'action du chlorure cuivreux est très instable, de sorte que, lors de l'agitation de la solution obtenue après l'absorption avec d'autres gaz, une partie de l'oxyde de carbone peut

¹ On peut aussi employer cette autre méthode pour remplacer par de l'eau la solution du réactif : En aspirant à l'aide du flacon *f* de la façon décrite plus haut, on élimine d'abord par *e* la majeure partie de la solution, on fait ensuite arriver de l'eau de *a*, on aspire de nouveau, etc., jusqu'à ce que la solution du réactif soit complètement évacuée. Mais on doit, en procédant avec beaucoup de précaution et très rapidement, ajouter de l'eau par *a* en quantité suffisante, autrement on entrainerait de l'air par *a*.

² Dans le cas de la présence d'hydrocarbures lourds, il faut les éliminer par l'eau de brome avant d'absorber l'oxygène (voy. p. 212).

s'en dégager. C'est pour cela qu'il faut après que la majeure partie de ce gaz a été absorbée, aspirer le réactif, le remplacer par de la solution fraîche et enlever le reste du gaz par agitation avec celle-ci.

Un lavage subséquent est ici absolument nécessaire, à cause de la forte tension de l'ammoniac.

Azote. — Son volume est déterminé par différence avec le dispositif décrit; il faut par conséquent qu'il y ait dans le mélange gazeux plus de 50 p. 100 en volume d'azote.

Exemples. — 1. Air (absorption de l'oxygène par le pyrogallol). 2. Mélange d'acide carbonique et d'air : *a*) Absorption de l'acide carbonique par la lessive de potasse; *b*) Absorption de l'oxygène par le pyrogallol. 3. Mélange d'acide carbonique, d'oxyde de carbone¹ et d'air : *a*) Absorption de l'acide carbonique par lessive de potasse; *b*) Absorption de l'oxygène par le pyrogallol; *c*) Absorption de l'oxyde de carbone par la solution de cuivre. Le reste dans tous les cas est de l'azote.

Les résultats sont indiqués directement en volume pour cent. La température et la hauteur barométrique ne doivent pas, naturellement, varier pendant l'expérience.

B. Analyse d'un mélange gazeux avec emploi de vases à absorption particuliers.

8. — Appareil d'Orsat-Lunge.

Cet appareil est employé pour l'analyse des gaz des fumées et des gaz de gazogènes. Dans les premiers, on dose l'acide carbonique, l'oxygène, l'oxyde de carbone, dans les seconds, outre les gaz nommés, une petite quantité d'hydrogène, et dans les deux l'azote est déterminé par différence. On s'en sert surtout pour les essais techniques effectués pendant le cours du travail et dont les résultats doivent être obtenus rapidement.

Appareil. — Le tube mesureur M (fig. 16) est en communication d'une part, par le tuyau souple C, avec le flacon à pression F, qui remplace le tube de niveau dans le nitromètre, et d'autre part avec le tube capillaire *r*. De ce dernier partent, en se dirigeant par en bas, quatre tubes capillaires qui y sont réunis par fusion et sont en communication avec les vases à absorption V, V₁, V₂ et V₃. Ces vases sont formés chacun de deux cylindres en verre, réunis entre eux au moyen

¹ Il est convenable de préparer l'oxyde de carbone avec l'acide oxalique et l'acide sulfurique concentré.

d'un tube en U. Ceux qui sont en avant dans la figure sont remplis de faisceaux de tubes de verre et de l'agent absorbant; ils se terminent également en un tube capillaire et chacun de ces tubes, au-dessous du point de réunion par le tube souple avec le tube capillaire principal, est pourvu d'une marque (m , m_1 , m_2 et m_3). V est rempli de lessive de potasse, V_1 d'une solution de pyrogallol, V_2 d'une solution ammoniacale

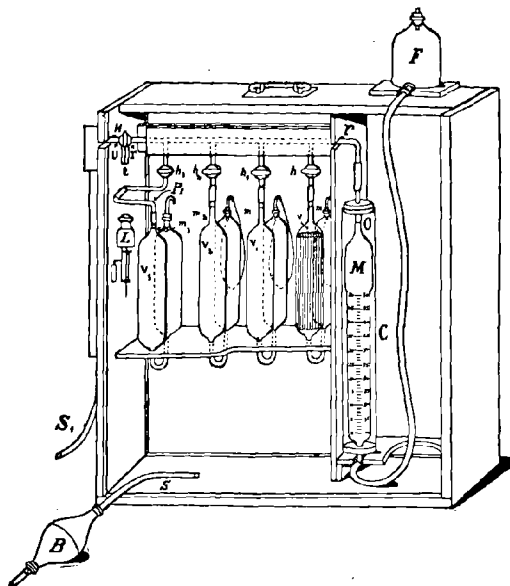


Fig. 16. — Appareil d'Orsat-Lunge.

de chlorure cuivreux. Les tubes de verre qui se trouvent dans V_2 contiennent en outre des spirales de fils de cuivre, afin de réduire le chlorure cuivrique, auquel le contact de l'air donne peu à peu naissance. Les vases postérieurs sont munis chacun d'une vessie en caoutchouc, afin de restreindre autant que possible l'accès de l'air. Nous reviendrons ultérieurement sur la disposition de V_2 .

Derrière les tubes conduisant aux vases à absorption, se trouve le robinet à trois voies H, qui peut mettre en communication le tube r d'une part avec le petit tube t également capillaire et d'autre part avec le prolongement du tube principal u . Ce dernier communique avec un tube en U (non visible dans la figure), qui se trouve sur le côté extérieur du cadre. Le tuyau souple S_1 conduit du tube en U à la source du gaz.

Le robinet H peut recevoir les positions indiquées dans la figure 17.

Le tube mesureur porte, sur le tube capillaire qui se trouve au-dessus

d'un élargissement M non gradué et d'une capacité de 50 centimètres cubes environ, la marque zéro, et sur la partie cylindrique il est muni d'une graduation en 0,2 cm³ ; il est en outre protégé contre les variations de température au moyen d'une enveloppe d'eau C.

Remplissage des vases à absorption. — On donne au robinet la position I, on ferme h_3 , h_2 et h_1 , on enlève h et dans le vase postérieur appartenant à V on verse la solution du réactif, jusqu'à ce qu'il en soit

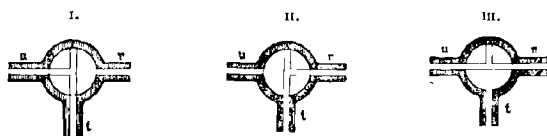


Fig. 17. — Robinet à trois voies de la figure 16 (H).

à moitié rempli. Maintenant, on élève F, on laisse arriver l'eau jusque dans la partie supérieure de M, on ferme V au moyen du robinet remis en place et l'on abaisse le flacon de niveau, en le tenant avec le tube



Fig. 18. — Flacon de niveau.

souple dans la position représentée dans la figure 18. Si maintenant on ouvre h et si l'on soulève le pouce, l'eau revient en F, tandis que la solution du réactif monte dans V. Dès que la marque m est atteinte, on interrompt l'ascension de la solution, en pressant avec le pouce et fermant h . Maintenant, on ouvre h_1 , on élève F et l'on effectue le remplissage de V_1 et V_2 de la même manière.

Prise de l'échantillon du gaz. — 1. *Le gaz est sous pression.* — On donne au robinet H (fig. 16) la position II (fig. 17), on remplit M avec de l'eau jusqu'à la marque zéro en élevant F, on ferme ensuite r , en mettant le robinet dans la position I, et l'on abaisse F. Maintenant, on fait passer le gaz par S_1 , u et t , jusqu'à ce que l'air soit complètement déplacé du conduit et on donne ensuite au robinet la position III. Le gaz arrive maintenant dans le tube mesureur M. Lorsqu'il est presque plein, on donne au robinet la position II, en élevant F on refoule le gaz, on revient à la position III, on abaisse F, on remplit de nouveau M presque complètement et on recommence encore la série des opérations. Finalement, on remplit M jusqu'à la marque 100, en ayant soin d'avoir le même niveau en M et F, on donne la position I et l'on remonte F.

2. *Le gaz n'est pas sous pression.* — Le robinet H étant dans la position II, on remplit d'eau M jusqu'au trait zéro, on donne la position I et l'on abaisse F. Maintenant, on relie t avec la poire en caout-

chouc B, on aspire d'abord le gaz, jusqu'à ce que l'air soit complètement éliminé de S₁, de *u* et de *t*, en même temps on met le robinet dans la position II et l'on refoule le gaz aspiré vers M. On enlève rapidement la poire en caoutchouc et en élevant F on élimine le gaz refoulé en M, on aspire ensuite de nouveau, le robinet étant dans la position I, puis tournant ce dernier dans la position II on refoule de nouveau le gaz, on répète encore ces opérations, on remplit finalement jusqu'à la marque 100, le niveau étant le même en M et en F et on ferme *r*, en mettant le robinet H dans la position I. On remonte ensuite F.

Pratique de l'absorption. — On ouvre *h*, on refoule le gaz en V et, dès que le trait zéro est atteint par l'eau dans le tube mesureur, on referme *h*. Ces opérations étant répétées, on renouvelle plusieurs fois l'aspiration du gaz et son refoulement dans V, après quoi on met finalement à la marque *m*, puis on ferme *h*, on met le liquide au même niveau dans M et F et on note la différence résultant de l'absorption de l'acide carbonique.

Après que l'on a absorbé de la même manière l'oxygène et l'oxyde de carbone ¹, il reste éventuellement un résidu gazeux, composé d'azote et d'hydrogène. On le mélange avec de l'oxygène, en abaissant F et, après avoir tourné H dans la position II, en étendant à 100 le volume de gaz par aspiration d'air. Cela fait, on tourne H dans la position I. Maintenant, au moyen de la petite lampe L, on chauffe un fil d'amiante palladié qui se trouve dans le petit tube P₁ et ensuite, après ouverture du robinet *h*₃, on refoule le mélange gazeux sur l'amiante dans le récipient V₃ rempli d'eau. L'hydrogène brûle alors (avec le secours de l'oxygène ajouté au mélange) en se transformant en eau et il se produit une diminution de volume, que l'on détermine après réaspiration du mélange en M et l'on compte comme hydrogène les 2/3 de la diminution de volume (voy. p. 192).

On a construit pour des buts spéciaux, d'après le principe de l'appareil d'ORSAT, les dispositifs les plus différents. Si l'on réduit la lumière

¹ Comme on l'a déjà dit à la page 175, la combinaison de l'oxyde de carbone avec le chlorure cuivreux est instable. Si le remplissage du tube V₂ a déjà servi souvent, il peut donc arriver, avec de petites quantités d'oxyde de carbone, que le mélange gazeux après avoir été réaspiré de V₂ ait un volume plus grand qu'auparavant. En tout cas, il est convenable, après avoir refoulé le mélange de gaz et d'air sur du palladium et l'avoir réaspiré, de rechercher d'abord en le refoulant en V s'il ne s'est pas formé de l'acide carbonique. Comme, en effet, l'oxyde de carbone brûle en se transformant en un volume égal d'acide carbonique, on peut d'après le volume de ce dernier et la contraction, calculer celle de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, ce dont il sera question avec les détails nécessaires lors de la description de la méthode d'essai de DRENSCHMIDT.

du tube mesureur, on peut mesurer exactement de plus petites fractions de centimètre cube, et si l'on effectue l'absorption aussi près que possible du tube mesureur, l'erreur résultant, dans l'appareil d'ORSAT, de la grande longueur du tube capillaire, est réduite au minimum. On peut aussi modifier le nombre des vases à absorption et leur donner une forme telle que l'on puisse y introduire des corps absorbants solides (par exemple, du phosphore pour l'absorption de l'oxygène). On peut, par exemple, doser l'acide carbonique dans des mélanges gazeux qui en sont relativement pauvres ou déterminer une faible teneur en oxygène d'un grand nombre de mélanges gazeux et résoudre d'autres problèmes.

9. — Dosage de l'acide carbonique, d'après Lunge.

On peut combiner le principe de l'absorption d'un élément d'un mélange gazeux dont il vient d'être question avec les méthodes décrites dans la première partie de ce chapitre et accroître encore ainsi le champ d'application du nitromètre ou du volumètre à gaz mentionnés précédemment. Nous décrirons, comme exemple de cette combinaison de méthodes, le dosage de l'acide carbonique dans un carbonate.

Principe. — Le carbonate est décomposé par un acide, l'expulsion de l'acide carbonique est produite par raréfaction de l'air et chauffage et secondé par un dégagement d'hydrogène¹, le volume total du gaz dégagé est mesuré, la différence de volume, après l'absorption de l'acide carbonique par une lessive de soude, est déterminée et l'on connaît ainsi le volume de l'acide carbonique dégagé.

Appareil. — Dans le petit ballon A (fig. 19) d'environ 30 centimètres cubes de capacité, muni latéralement d'un tube *a* avec robinet *b* et un entonnoir *c* fixé par fusion, on introduit la substance pesée ou mesurée, ainsi qu'un petit morceau de fil d'aluminium d'une longueur telle qu'il se dégage avec l'acide un peu plus de 100 centimètres cubes d'hydrogène (0,08 gr. d'aluminium sont suffisants pour produire cette quantité de gaz²). On met ensuite en place, on le fixant solidement, le bouchon creux *d* bien ajusté à l'émeri et terminé par un tube capillaire de 35 centimètres de longueur, que l'on relie au petit tube *e*, qui se trouve sur le tube mesureur rempli de mercure. Maintenant, on

¹ Les violents soubresauts du liquide, qui se produisent lors de l'ébullition dans le vide, sont ainsi évités.

² On coupe un grand nombre de morceaux de fil d'aluminium de longueur convenable, correspondant à ce poids et on les conserve pour l'usage.

tourne le robinet *f* de façon à faire communiquer B avec A et en déplaçant l'anneau *r* on descend aussi bas que possible la boule de niveau C. On tourne ensuite *f*, de façon à fermer *e* et à établir la communication de B avec *g*. Maintenant, on donne au robinet à trois voies *h* une position telle que *g* communique avec l'air extérieur par la clé du

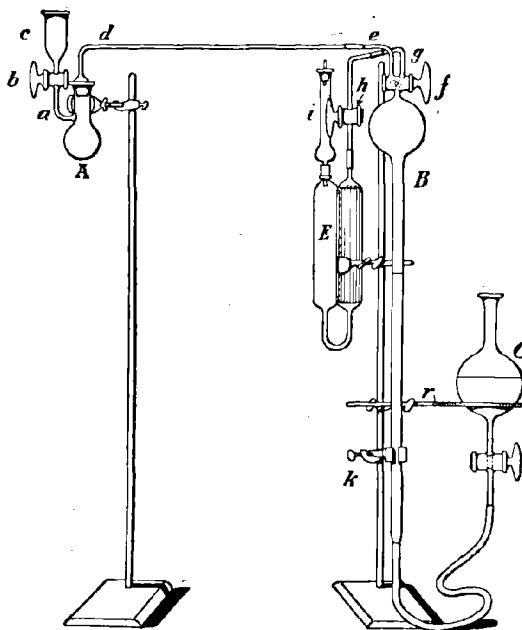


Fig. 49. — Appareil de Lunge pour le dosage de l'acide carbonique.

robinet ; en soulevant C, l'air qui se trouve en B peut alors être évacué par *g* et *h*. Dès que le mercure est remonté près du robinet *f*, ce dernier est de nouveau tourné de façon que B soit en communication avec A, C est de nouveau abaissé, toute la série d'opérations est ensuite renouvelée deux fois, A et B sont finalement mis en communication l'un avec l'autre et C est descendu.

Maintenant, on fait couler de *c* par *b* dans A quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu (1 : 3), on chauffe pendant deux minutes environ (le mieux avec une petite flamme d'alcool et l'on fait couler encore deux fois un peu d'acide, jusqu'à ce que le liquide arrive à la hauteur de *a*. On interrompt de temps en temps le chauffage, si le dégagement de l'hydrogène, qui ne se produit généralement qu'après que l'acide carbonique a cessé de se dégager, est trop tumultueux.

Pendant toute la durée de l'opération, on maintient continuellement une dépression en B, en abaissant C.

Lorsque tout l'aluminium s'est dissous et que le liquide est devenu tout à fait clair, on fait couler par *c* une quantité d'acide suffisante pour que celui-ci arrive par *d* et *e* aussi exactement que possible jusqu'à *f* et à ce moment on ferme B. Au bout de dix minutes, on met B de niveau avec C et l'on note le volume du gaz.

Dans l'entre-temps, on a, par insufflation d'air en *i*, refoulé la lessive de soude jusqu'au canal axial du robinet à trois voies *h* et ensuite mis E en communication avec *g*. Maintenant C est remonté et *f* ayant été ouvert, le gaz est refoulé par *g* et *h* dans le récipient E, en vue de l'absorption de l'acide carbonique. Cela fait, on réaspire de nouveau jusqu'au robinet *h* et on recommence la même manœuvre encore deux fois, puis au bout de dix minutes, en établissant l'égalité de niveau, on détermine la diminution de volume et par suite la quantité d'acide carbonique dégagé. Après avoir déterminé la température et la hauteur barométrique, on calcule le poids de l'acide carbonique (voy. p. 141).

Si au lieu du nitromètre figuré dans le dessin, on emploie le volumètre à gaz, il faut, avant les deux lectures, amener d'abord le mercure à 100 dans le tube de réduction et mettre les surfaces liquides de niveau dans ce dernier tube et dans le tube mesureur. Si *v* est le volume d'acide carbonique trouvé, *s* le poids de la substance pesée, cette dernière contient $\frac{0,19394 \times v}{s}$ p. 100 CO₂. On peut même s'épargner ce petit calcul en décomposant des substances riches en acide carbonique 0,1959 gr., des substances moins riches 0,3919 gr. et des substances pauvres en acide carbonique 1,9594 gr. Alors chaque centimètre cube de différence de volume correspond à 1 p. 100, à 0,5 p. 100 ou à 0,1 p. 100 d'acide carbonique⁴.

10. — Analyse des gaz d'après Hempel.

Le procédé que nous allons décrire ici résulte en partie d'une heureuse combinaison des principes déjà appliqués dans les méthodes précédentes ; dans ce procédé, le volume du gaz est mesuré sur l'eau, le dosage, autant que cela est possible, est effectué par *absorption*, à

⁴ Il arrive parfois, lors de la décomposition, qu'un peu d'eau pénètre en B par le tube capillaire et se rassemble à la surface du mercure. L'exactitude du résultat n'est pas influencée lorsque la quantité de l'eau n'est pas grande.

Avant d'effectuer le dosage de l'acide carbonique, il est convenable de faire une expérience à blanc avec du fil d'aluminium et de l'acide, en procédant exactement comme il a été dit. Après que l'on a fait passer le gaz en E, il ne doit pas se produire de différence de niveau, autrement l'appareil ne serait pas étanche.

l'aide d'un agent absorbant liquide et en excès dans des appareils particuliers, les *pipettes à gaz*.

La méthode présente les avantages suivants : 1° emploi d'un appareil mesureur commode à manier, n'exigeant pas de support particulier, pouvant être mû librement dans l'espace, ne possédant pas de fermetures à robinet et enfin permettant le réglage rapide et exact à la pression atmosphérique et un nettoyage facile ; 2° emploi de pipettes à absorption n'ayant pas non plus besoin de fermetures à robinet et disposées pour recevoir les réactifs les plus différents ; 3° dosage facile et suffisamment exact même des gaz impossibles à doser par des absorbants liquides : hydrogène et méthane pouvant se trouver mélangés avec de l'azote.

Appareil mesureur. — Il se compose de deux tubes de verre cylindriques M et D (fig. 23, p. 187), communiquant ensemble au moyen d'un tuyau souple mobile ; ces tubes ont environ 1,5 cm. de diamètre intérieur et 60-65 centimètres de longueur. Le tube D, le *tube de niveau*, ouvert à son extrémité supérieure élargie en forme d'entonnoir, n'a pas de graduation ; le *tube mesureur* est rétréci à son extrémité supérieure et il se prolonge en un tube capillaire r , ayant environ 3 centimètres de longueur et 1 millimètre de diamètre intérieur ; sur ce tube r est fixé, à l'aide d'une ligature en fil métallique, un tuyau en caoutchouc S à parois épaisses, long de 5 centimètres environ, également très étroit et dépassant de 2 centimètres l'extrémité supérieure du tube capillaire. Le zéro de la graduation en $1/5$ de centimètre cube se trouve à cette extrémité. La graduation commence sur le côté gauche en haut et se termine en bas par 100 à une distance suffisante du pied du tube mesureur, mais elle se continue du côté droit en sens inverse. Le tube mesureur est fermé au moyen d'un petit robinet à pince L très robuste, qui doit toujours être placé immédiatement au-dessus du tube capillaire en position tout à fait horizontale et qui, lorsqu'on ne se sert pas de l'appareil, doit être enlevé, afin de ménager le tuyau en caoutchouc. Les deux tubes sont mastiqués dans un pied en fonte. Le tube souple qui les met en communication est fixé à leurs extrémités en K et K₁ à l'aide d'une ligature en fil métallique et — afin de faciliter le nettoyage de l'appareil — il est formé de deux pièces S₂ et S₃ reliées entre elles au moyen d'un bout de tube de verre fixé par une ligature métallique¹.

¹ Il est nécessaire de s'assurer de temps de temps si les joints en caoutchouc ferment bien hermétiquement.

De même, il est quelquefois nécessaire de faire subir un nettoyage aux tubes mesureur et de niveau en procédant comme il est dit à la page 49.

Pipettes à gaz. — L'absorption du gaz a lieu dans des pipettes d'une forme particulière, fixées à des cadres en fer et dont la disposition est mise en évidence par les figures 20, 21 et 22. La *pipette simple* (fig. 20) sert pour recevoir des dissolutions, qui ne sont pas trop sensibles à l'oxygène et à l'acide carbonique de l'air. La *pipette double* (fig. 22) est employée pour la conservation de pareils liquides. La pipette représentée par la figure 21 sert pour les *réactifs solides*.

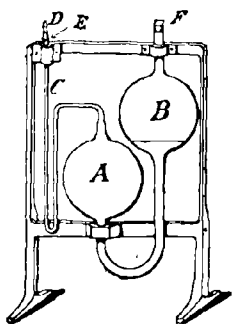


Fig. 20.
Pipette simple.

Dans ces trois dispositifs, la boule A (de 150 centimètres cubes environ de capacité⁴), destinée à recevoir la solution du réactif, communique inférieurement, au moyen d'un tube de verre d'environ 0,8 cm. de diamètre, avec la boule B d'une contenance de 100 centimètres cubes et supérieurement avec un tube capillaire C de 0,5 à 1 millimètre de diamètre intérieur, courbé en forme de siphon et qui dépasse supérieurement le support de 2 centimètres environ.

A ce dernier tube est fixé à l'aide d'un fil métallique un tuyau en caoutchouc E à parois épaisses.

Dans la pipette double, deux autres boules A₁ et B₁, de chacune

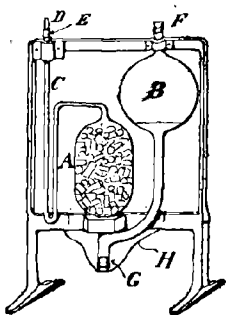


Fig. 21. — Pipette simple pour réactifs solides.

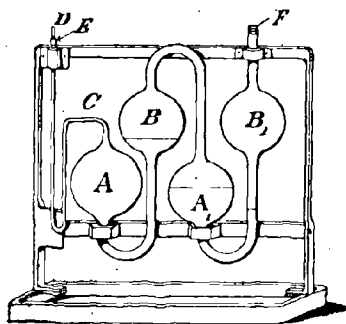


Fig. 22. — Pipette double.

100 centimètres cubes de capacité, sont en communication avec A et B. Elles sont remplies d'eau; elles empêchent ainsi l'eau d'arriver au contact du contenu de B et font que l'espace qui se trouve entre B et A₁ est toujours saturé d'un gaz indifférent. Le vase en forme de cylindre A

⁴ Cette boule offre par conséquent une capacité suffisante pour qu'après y avoir introduit 100 centimètres cubes de gaz, il y ait encore une quantité suffisante de l'agent absorbant.

de la pipette à absorption simple pour les réactifs solides (fig. 21) est muni inférieurement d'une ouverture de remplissage G.

Remplissage des pipettes à absorption. — Le remplissage des pipettes simples (fig. 20) à lieu par F, en aspirant en même temps en E. Lorsque la boule A est complètement pleine, c'est-à-dire lorsque la solution sort en E et que le niveau en B se trouve dans l'élargissement inférieur, on ferme complètement, avec la main gauche, le tuyau souple E en le pinçant sur toute sa longueur libre et à l'aide de la main droite on y enfonce, en le laissant s'ouvrir peu à peu, une baguette de verre droite arrondie aux deux bouts, jusqu'à ce qu'elle touche le tube capillaire; cette baguette doit avoir une longueur suffisante pour qu'elle dépasse de 2 centimètres environ l'extrémité libre du tuyau en caoutchouc. Il ne se trouve plus alors d'air dans le tube capillaire C et maintenant — si l'on a aussi fermé F à l'aide d'un petit bouchon (pas trop fortement enfoncé) — la pipette est prête pour l'usage.

Pour remplir la pipette représentée par la figure 21, on procède différemment, suivant la nature du corps à y introduire. Elle sert pour l'absorption de l'acide carbonique et de l'oxygène. Pour le premier objet, l'appareil étant renversé, on remplit A complètement par G de petits rouleaux de toile métallique préalablement recuits; on ferme ensuite solidement G avec son bouchon et l'on maintient celui-ci au moyen de la bande H faisant ressort. La lessive de soude est maintenant introduite par F, de la façon indiquée plus haut. Pour l'absorption de l'oxygène, il faut remplir la pipette avec de petites baguettes de phosphore ou du phosphore granulé. Dans ce but, on ferme d'abord E au moyen de D, on renverse la pipette, on remplit A avec de l'eau, de façon que celle-ci déborde en B et maintenant on introduit en A une quantité de phosphore suffisante pour remplir à peu près la moitié du cylindre. On remplit l'autre moitié avec des petits morceaux de baguette de verre, on ferme ensuite G comme il a été indiqué précédemment, on redresse la pipette, on introduit encore de l'eau en B et maintenant on aspire par E et l'on ferme comme il a été déjà dit.

Les pipettes doubles (fig. 22) sont destinées à recevoir des solutions de pyrogallol et de chlorure cuivreux. En A et B doit se trouver l'agent absorbant, en A₁ et B₁ de l'eau pour préserver ce dernier du contact de l'air. Leur remplissage est effectué de la façon suivante : la solution à y introduire est versée dans un gobelet de verre ou un petit ballon et le tube souple capillaire E est remplacé par un autre tuyau souple plus gros et plus long, auquel est suspendu un tube de verre droit.

Maintenant, on renverse la pipette et on la fixe au support dans cette position — avec l'ouverture de C tournée par en bas — puis on introduit le tube souple substitué au tube capillaire E dans le liquide absorbant et on aspire en F avec la pompe. Dès que le liquide est arrivé jusqu'à la courbure inférieure du tube de communication qui se trouve entre A et B, on presse fortement avec les doigts (sans cesser d'aspirer) le tuyau souple plongeant dans la solution (de façon qu'il ne soit plus aspiré de ce liquide), puis on remet la pipette dans sa position normale (sans retirer le tube de verre de la solution), on cesse de presser le tube souple et on aspire encore un peu le liquide en B.

Lorsque dans la boule B le niveau est à une hauteur suffisante, on presse de nouveau en E, on fait disparaître avec beaucoup de précautions la dépression existant en F, pour adapter ensuite le tube souple capillaire et établir la fermeture avec la baguette de verre. Pour faire pénétrer en A₁ l'eau obturatrice, on remplit B₁ avec de l'eau par F et ensuite, à l'aide de la pompe, on aspire par F l'air qui se trouve en A₂. Si maintenant on supprime avec précaution la communication avec la pompe, l'eau passe en A₁ et la pipette, après fermeture de F, est prête pour l'usage.

Mesure du volume du gaz. — Ici également l'analyse doit être faite sur 100 centimètres cubes de gaz, dont la mesure est effectuée comme dans le travail avec la burette de BUNTE. On aspire d'abord plus de 100 centimètres cubes (I), que l'on comprime à un volume inférieur (II), pour le ramener ensuite exactement à 100 centimètres cubes (III), et finalement on amène, en faisant disparaître l'excès de pression qui existe encore, à la pression atmosphérique ordinaire (IV).

Dans ce but, la burette (fig. 23), D étant élevé, est remplie avec de l'eau distillée à la température de l'appartement, préalablement saturée avec le gaz à analyser⁴ ; l'afflux de l'eau est continué jusqu'à ce que celle-ci sorte par S, et L est alors fermé. On rejette ensuite l'eau, sauf quelques centimètres cubes, qui se trouve encore dans le tube de niveau D et l'on pose celui-ci sur le plancher. Maintenant, en procédant comme il a été dit précédemment (voy. p. 170), on met L en communication avec la source du gaz et on ouvre L ; le gaz pénètre alors en M et le liquide passe dans le tube D. S'il a pénétré en M plus de 100 centimètres cubes de gaz (I) — ce que l'on vérifie en mettant la surface du liquide qui se trouve en D à peu près de niveau avec celle

⁴ A cet effet, on fait passer à travers l'eau pendant quelques instants un vif courant du gaz à analyser.

du liquide de M — on ferme L. Maintenant, à l'aide de la main droite on élève D [le volume du gaz est ainsi comprimé à un volume inférieur à 100 centimètres cubes (III)], avec la main gauche on pince le tuyau souple S_2 immédiatement derrière K, on replace D sur le plancher et,

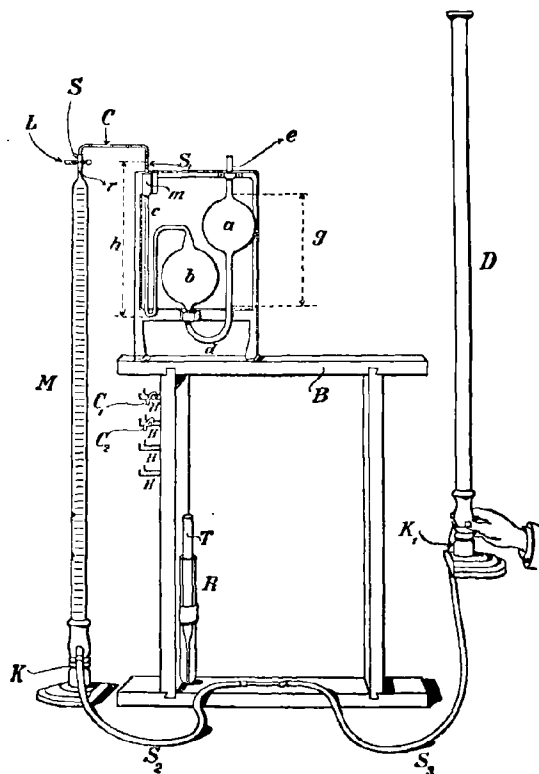


Fig. 23. — Appareil de Hempel.

pressant S_2 avec moins de force, on provoque l'écoulement de l'eau de M exactement jusqu'à la marque 100 (III). Pendant que l'on presse encore en K, on ouvre un moment avec la main droite le robinet à pince L (IV). L'excès de pression est ainsi supprimé et maintenant on a exactement 100 centimètres cubes du mélange gazeux sous la pression atmosphérique, ce dont on peut s'assurer facilement en mettant au niveau les deux surfaces liquides en élevant D; le niveau du liquide de M doit alors coïncider exactement avec la marque 100¹.

¹ Pour cette dernière opération — qui se répète à toutes les lectures — on procède comme il suit : On saisit M avec la main gauche, D avec la main droite, on élève les deux tubes en les rapprochant l'un de l'autre, mais on reste avec le niveau en D

Pratique de l'analyse. — La manière dont l'appareil doit être disposé pour cela est mise en évidence par la figure 23. Sur le banc en bois B est placée la pipette et à côté à gauche se trouve le tube mesureur rempli de 100 centimètres cubes de gaz et fermé avec le robinet à pince. Ce tube est maintenant relié avec la pipette au moyen d'un tube capillaire, sans que l'air puisse y pénétrer.

Dans ce but, on procède de la manière suivante : On remplit d'abord complètement avec de l'eau le tuyau souple L, en introduisant la pipette capillaire T remplie d'eau jusqu'au robinet à pince dans le tube souple et ensuite en ouvrant T on la retire de ce dernier (l'eau doit alors déborder). Maintenant, on prend avec la main gauche un des tubes capillaires suspendus aux crochets H. Ces tubes ont 5 millimètres de diamètre extérieur et 4 millimètre de diamètre intérieur. Ils sont faits avec des tubes longs de 48 centimètres environ et arrondis aux deux extrémités, à 4-5 centimètres desquelles ils sont recourbés à angle droit. On tient le tube les extrémités recourbées tournées par en haut, l'extrémité gauche étant plus basse que la droite, avec la main gauche on retire la pipette capillaire T du tube R rempli d'eau, on fixe son orifice inférieur sur l'extrémité la plus haute du tube capillaire et l'on retire le doigt appliqué sur l'orifice supérieur de T. Le filet de liquide qui s'écoule remplit complètement le tube capillaire¹. Maintenant, on saisit ce dernier avec la main droite par son extrémité recourbée gauche et on introduit cette extrémité en S aussi profondément que possible, en soutenant en même temps le tube souple S de la main gauche. L'eau en excès sort par l'extrémité droite libre du tube capillaire et celui-ci se trouve lui-même rempli d'un filet de liquide ininterrompu. Après avoir retiré le bouchon, puis avec la main gauche ayant aplati le bout du tube souple S₁ qui se trouve sur la pipette et retiré avec la main droite la baguette de verre le fermant, on introduit avec cette dernière main C dans S₁ et l'on peut maintenant faire passer le gaz dans la pipette².

toujours plus bas que celui en M, jusqu'à ce qu'on se trouve exactement avec le niveau de M à la hauteur de l'œil. Autrement, on devrait marcher avec D plus bas et on aurait l'ennui d'être obligé d'attendre l'écoulement du liquide des parois de M.

Les lectures elles-mêmes doivent avoir lieu, soit toujours après l'écoulement complet, c'est-à-dire après cinq minutes, soit immédiatement, en tous cas toujours de la même manière dans la même analyse. Le tube de niveau et le tube mesureur ne doivent jamais être saisis par le milieu, mais toujours par le pied en fonte (le tube de niveau est quelquefois saisi par son bord supérieur), parce que la chaleur de la main peut produire des changements de volume assez importants.

¹ Cela ne réussit que lorsqu'il n'y a pas de liquide dans le tube capillaire; s'il y a un reste, il faut l'éliminer en soufflant dans le tube.

² Si de S, il est passé dans C une bulle d'air n'ayant pas plus de 5 à 10 milli-

A cet effet, on pose D sur B, on ouvre L et l'on refoule le gaz en *b* — à la fin en élevant D — jusqu'à ce qu'il pénètre dans la boule *b* par le tube capillaire environ 1/2 centimètre cube de liquide. Maintenant, on ferme L et l'on abaisse D. Le gaz se trouve alors enfermé entre deux colonnes de liquide *g* et *h* et, suivant la nature de l'élément à absorber, il doit être traité dans la pipette de façons différentes, dont il sera question plus loin. Le mieux est de toujours laisser la pipette reliée à C sans y toucher; on peut cependant aussi, une fois le gaz refoulé dans la pipette, fermer celle-ci avec un robinet à pince et la retirer.

Lorsque l'absorption est terminée, il faut, si celle-ci a été produite par agitation, élever encore D et en ouvrant L laisser pénétrer encore un peu d'eau en *b*, parce que sans cela l'agent absorbant serait aspiré dans le tube mesureur. Autrement, cela n'est pas nécessaire. Maintenant, on pose D sur le plancher, on ouvre L, on réaspire par conséquent le gaz et suffisamment pour que le filet liquide, pénétrant de *b* d'abord en C et ensuite en *c*, arrive aussi près que possible de S, mais n'entre pas dans la burette. A ce moment, on ferme L, on retire le tube capillaire du tuyau souple S₁, en pinçant en même temps ce dernier, on remet en place la baguette de verre et l'on pose le bouchon sur *e*. Maintenant, après avoir retiré le tube capillaire de S, on met M et D au niveau en procédant comme il a été dit; on connaît ainsi la diminution de volume et par conséquent aussi le volume de l'élément absorbé, et l'on peut maintenant procéder à l'absorption d'autres éléments.

Les tubes capillaires, avant tout nouvel emploi, doivent être nettoyés. Dans ce but, on les tient à une distance suffisante au-dessous d'un filet d'eau très fort et on élimine ensuite l'eau du tube en soufflant fortement dans ce dernier et éventuellement en les séchant par égouttage avec du papier à filtrer.

A. Analyse par absorption.

A l'aide des dispositifs qui viennent d'être décrits, on peut doser par absorption l'acide carbonique, les hydrocarbures lourds, l'oxygène et l'oxyde de carbone et trouver — par différence — la teneur en azote. Pour simplifier la description, nous supposons qu'il s'agit d'un mélange gazeux contenant ces éléments, nous en expliquons l'analyse dans ce

mètres de longueur, cela occasionne une erreur de 0,03 cm³, qui peut être négligée. Si la bulle d'air est plus longue, on doit recommencer l'opération.

qui suit autant que les indications données précédemment nécessitent de nouveaux développements, et nous mentionnons les différents éléments exactement dans l'ordre à suivre pour leur absorption.

1. *Acide carbonique*. — On emploie la pipette représentée par la figure 21. Remplissage : une dissolution de 1 partie en poids de KOH dans 2 parties en poids H²O. Avec de faibles teneurs en acide carbonique, il suffit d'un seul passage dans la pipette, après lequel le gaz est immédiatement réaspiré. L'opération tout entière ne dure pas une minute.

2. *Hydrocarbures lourds (éthylène, benzène, acétylène)*. — On emploie la pipette représentée par la figure 20, qui est chargée avec de l'acide sulfurique fumant, de façon que le tube capillaire ne soit pas rempli jusqu'en haut¹. Avant d'introduire le tube capillaire de communication dans le tuyau souple S, on le dessèche complètement, en y introduisant à plusieurs reprises un très petit rouleau de papier à filtrer, on met en place le tube capillaire et on le relie avec la pipette. On n'amène pas non plus l'eau jusqu'à l'orifice de sortie du capillaire C et lors de la réaspiration on n'amène l'acide sulfurique en c que jusqu'au niveau primitif. Le gaz est agité trois minutes avec le réactif. Il se forme lors de l'absorption : de l'acide éthionique, de l'acide benzène-sulfonique et de l'acide acétylène-sulfonique.

Les hydrocarbures lourds peuvent aussi être éliminés par une solution aqueuse de brome ; dans les exemples suivants, nous faisons cependant abstraction de l'emploi de ce réactif. (Voy. toutefois p. 212.)

A cause de l'acide sulfureux qui se forme généralement dans la réaction, il faut, avant la lecture, introduire encore le reste du gaz dans une pipette à potasse caustique, en procédant comme en 1.

3. *Oxygène*. — a) *Absorption avec le pyrogallol*. — On emploie la pipette double représentée par la figure 22, en la chargeant d'un mélange de 5 grammes d'acide pyrogallique dans 15 centimètres cubes d'eau et de 80 grammes de potasse caustique dans 120 centimètres cubes d'eau. D'après le mode de remplissage décrit à la page 184, on aspire d'abord l'acide pyrogallique et ensuite la lessive de potasse. Au-dessous de 15°, la solution absorbe mal. Le gaz est agité pendant trois minutes avec le réactif (en remuant doucement B), de l'eau est

¹ Lorsqu'on ne se sert pas de la pipette, on coiffe ses tubulures avec des tubes de verre fermés par un bout. L'acide sulfurique doit avoir une concentration telle qu'avec un faible abaissement de température il laisse se séparer des cristaux d'acide pyrosulfurique.

encore refoulée et le gaz est ramené dans le tube mesureur, comme il a été dit précédemment.

b) *Avec le phosphore.* — Le phosphore se trouve dans la pipette représentée par la figure 21. Il doit être conservé à l'abri de la lumière. Dès que le gaz contenant l'oxygène arrive au contact du phosphore lors de son introduction dans le cylindre, l'oxydation a lieu avec vivacité en produisant un nuage (et une lueur si l'on est placé dans un lieu obscur). L'absorption se fait le mieux aux températures supérieures à 15°. Elle n'a pas lieu en présence d'éthylène et d'hydrocarbures lourds. Les mélanges gazeux très riches en oxygène (en contenant plus de 50 p. 100) doivent être préalablement dilués avec leur volume d'azote.

4. *Oxyde de carbone.* — On se sert pour l'absorption de l'oxyde de carbone d'une solution ammoniacale de chlorure cuivreux, qui se trouve dans la pipette représentée par la figure 22. Préparation de la quantité suffisante pour remplir la pipette : 10 à 11 grammes d'oxyde cuivreux pur pulvérisé sont dissous dans 100 à 200 centimètres cubes d'acide chlorhydrique brut concentré et la solution est traitée jusqu'à décoloration, dans un flacon bouché à parois épaisses, avec des rognures de tôle de cuivre. En versant la solution dans 2 litres d'eau froide, on précipite le chlorure cuivreux; après que ce dernier s'est déposé, on décante la solution surnageante, on lave le résidu avec de l'eau dans une éprouvette graduée munie d'un bouchon, pour décanter ensuite le liquide, sauf quelques centimètres cubes. Maintenant, en agitant sans interruption, on ajoute par petites portions de l'ammoniaque (poids spécifique 0,9) jusqu'à dissolution presque complète, puis encore 1/5 à 1/4 de volume de la même ammoniaque. De l'éprouvette, la solution est aspirée directement dans la pipette (voy. p. 184).

On se sert pour l'absorption de deux pipettes placées l'une derrière l'autre, en employant d'abord une pipette ayant souvent servi, dans laquelle le gaz reste deux minutes, et ensuite une pipette n'ayant que très peu servi, dans laquelle le gaz est encore agité pendant trois minutes.

Lorsque le gaz a été ramené dans la burette, on le refoule, afin d'éliminer l'ammoniaque dans une pipette (fig. 20), chargée d'acide sulfurique très étendu.

5. *Azote.* — Sa quantité est trouvée par différence, parce qu'on ne connaît aucune méthode pour son dosage direct.

Les liquides absorbants doivent aussi être saturés avec le gaz à ana-

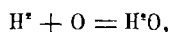
lyser, et dans ce but il suffit d'exécuter avec le gaz en question une analyse ne servant pas pour le calcul. On n'obtient, par suite, des résultats exacts que lorsque les pipettes ont été employées plusieurs fois.

C. Analyse par combustion.

Comme on l'a déjà dit, on ne connaît pas d'agent absorbant pour l'hydrogène et le méthane. Ces corps doivent, par suite, être dosés à l'aide d'autres méthodes, et cela peut se faire par combustion et détermination des produits de celle-ci ou de la contraction en résultant.

A. — GÉNÉRALITÉS

1. *Hydrogène*. — La formation de l'eau avec ses éléments a lieu, comme on le sait, dans le sens de l'équation schématique :



c'est-à-dire que si 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène sont mélangés ensemble et combinés (par inflammation) il se forme 2 volumes de vapeur d'eau — ou, s'il se produit de l'eau liquide, le volume de gaz primitif disparaît complètement.

Si l'on n'a pas à analyser de l'hydrogène pur, mais un mélange de ce dernier avec d'autres gaz non combustibles, avec de l'azote, par exemple, on ajoute alors au mélange une quantité mesurée et en excès d'oxygène, et si maintenant on produit la transformation en eau, il reste un résidu gazeux, qui se compose d'azote et de l'oxygène en excès. Si l'on détermine le volume de ce résidu gazeux, la différence des lectures fait connaître le volume total de l'hydrogène brûlé et de l'oxygène. Mais on connaît aussi avec cela la quantité de l'hydrogène qui était présente, car des trois volumes de gaz qui ont disparu, deux volumes étaient de l'hydrogène, c'est-à-dire que $\frac{2}{3}$ de la contraction produite doivent être comptés comme de l'hydrogène.

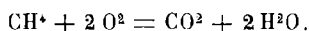
Mais il n'est pas du tout nécessaire d'ajouter à un mélange formé d'hydrogène et d'azote de l'oxygène pur, dont la préparation est toujours ennuyeuse. On peut aussi employer, à la place de ce dernier gaz, de l'air, c'est-à-dire un mélange d'oxygène et d'azote, dont la teneur en oxygène s'élève approximativement à 21 p. 100, en admettant que l'on en emploie une quantité assez grande pour qu'il y ait suffisamment d'oxygène pour la combustion de l'hydrogène. En employant de l'air, 2 volumes d'hydrogène doivent aussi toujours se combiner avec 1 volume d'oxygène pour donner de l'eau liquide, c'est-à-dire que $\frac{2}{3}$

de la contraction produite sont égaux au volume de l'hydrogène primitivement présent dans le mélange.

Sur ce qui vient d'être dit repose le dosage de l'hydrogène, que celui-ci soit pur ou qu'il soit mélangé avec de l'azote. On mélange — nous supposons le cas dans lequel les gaz mentionnés précédemment sont mélangés avec de l'azote et de l'hydrogène — le résidu gazeux resté après l'absorption avec le volume d'air nécessaire, on brûle le mélange gazeux et on détermine la contraction : $\frac{2}{3}$ de celle-ci représentent l'hydrogène existant primitivement.

Il ne faut pas oublier que si le résidu gazeux resté dans la burette était de l'hydrogène pur, il faudrait ajouter pour 2 volumes de celui-ci 1 volume d'oxygène ou 5 volumes d'air, que par conséquent 2 vol. H et 5 volumes d'air, en tout 7 volumes, doivent être mélangés et que par suite, si la burette doit être remplie à 100 centimètres cubes, il faut employer au maximum 28,57 centimètres cubes d'hydrogène. Pour des raisons particulières (voy. plus loin B), il est mieux de n'employer que 15-20 centimètres cubes.

2. *Méthane*. — Le méthane brûle avec l'oxygène d'après l'équation :



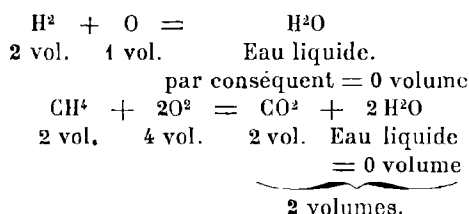
2 volumes de méthane, mélangés avec 4 volumes d'oxygène, donnent, par conséquent, 2 volumes d'acide carbonique et 4 volumes d'eau gazeiforme ou — s'il se produit de l'eau liquide — seulement 2 volumes d'acide carbonique. Dans le dernier cas, le mélange subit une contraction des $\frac{2}{3}$, son volume primitif est par conséquent réduit à $\frac{1}{3}$ (6 vol. à 2 vol.), et la moitié de cette contraction doit être comptée comme égale au volume de méthane existant primitivement.

Ici également, on peut employer pour la combustion de l'air, au lieu d'oxygène ; on travaille comme il est indiqué plus haut et l'on trouve par conséquent le volume du méthane qui était présent. Comme 2 volumes de méthane exigent 4 volumes d'oxygène ou 20 volumes d'air, on a à ajouter par centimètre cube de méthane resté dans la burette 10 centimètres cubes d'air, volume qui représenterait la quantité maxima pour la capacité d'une burette, mais qu'il n'est pas non plus avantageux d'atteindre relativement au méthane.

La combustion achevée, on peut aussi déterminer d'une autre façon la teneur en méthane : Un coup d'œil sur l'équation précédente montre que le volume de l'acide carbonique formé lors de la combustion doit être égal au méthane primitivement présent. Si, par conséquent, on détermine ce volume par absorption avec une lessive de potasse,

d'après les indications données précédemment, on connaît également celui du méthane.

3. *Hydrogène et méthane.* — Si l'on a à analyser un mélange d'hydrogène et de méthane, il se produit lors de la combustion, après addition de la quantité d'oxygène suffisante, les deux réactions suivantes :



Si maintenant on détermine la contraction produite et ensuite la quantité de l'acide carbonique formé, on connaît la quantité du méthane qui était présent. En outre, la contraction résultant de la combustion doit s'être élevée au double du volume d'acide carbonique qui a été déterminé. Il faut donc multiplier ce volume par 2 et retrancher cette valeur de la contraction totale trouvée pour connaître la contraction produite aux dépens de l'hydrogène qui était présent. On comptera comme hydrogène les 2/3 de cette contraction.

B. — PRATIQUE DU DOSAGE

Lors de la combustion, la quantité des gaz combustibles par rapport à celle des gaz non combustibles ne doit être ni trop petite, ni trop grande. Dans le premier cas, il n'y a pas de combustion ou celle-ci est incomplète; dans le second, une partie de l'azote brûle également et une explosion trop vive peut se produire.

Pour 100 volumes de gaz non combustible, il doit y avoir en général environ 40 volumes de gaz combustible (en comptant l'oxygène ajouté). Si la quantité des gaz combustibles primitivement présents est trop grande, il faut encore y ajouter de l'air ou de l'oxygène en quantité mesurée; si elle est trop petite, on ajoute du gaz tonnant ou de l'hydrogène dégagés par électrolyse et la quantité d'oxygène nécessaire pour leur combustion. Le gaz tonnant ajouté n'a pas besoin d'être mesuré, parce qu'il disparaît lors de l'explosion, mais il faut mesurer l'hydrogène pour déterminer la contraction qu'il produit.

1. **HYDROGÈNE.** a) *Par explosion.* — A un volume convenable et exactement mesuré de l'hydrogène contenu dans la burette, on ajoute de l'air, après avoir descendu le tube de niveau et l'on détermine exacte-

ment le volume total. Le tube mesureur doit maintenant être relié avec l'appareil à explosion, dont la disposition est représentée dans la figure 24. Cet appareil se compose de la boule à explosion proprement dite *a*, à parois épaisses, se prolongeant en un tube capillaire *k*, et de la boule de niveau *b*, reliée à *a* au moyen du tuyau souple guipé *e* et

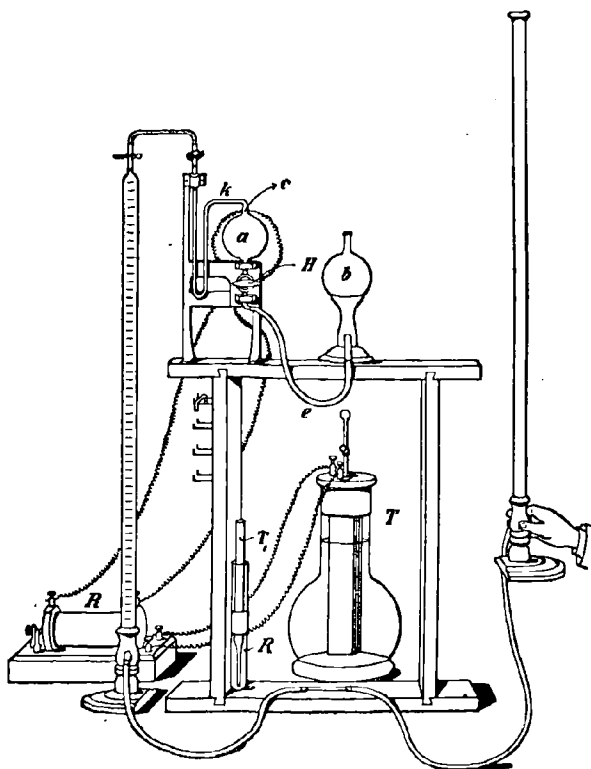


Fig. 24. — Appareil de Hempel avec dispositif à explosion.

muni du robinet *H*, permettant d'interrompre ou d'établir la communication entre *a* et *b*. Après avoir élevé *b*, on le remplit avec du mercure de façon que celui-ci sorte supérieurement du tuyau souple fixé au tube capillaire *k*, mais qu'il n'en reste que peu en *b*. On ferme ensuite *H* et on pose *b* sur le banc. En *c*, se trouvent — fixés par fusion vis-à-vis l'un de l'autre — deux fils de platine distants l'un de l'autre d'environ 2 millimètres, qui, au moyen de deux fils conducteurs guipés, peuvent être mis en communication avec *R* et la pile à immersion *T*. Maintenant, en procédant comme il a été dit à la page 188, on remplit le tuyau souple fixé au tube mesureur, ainsi que le tube capillaire avec

du mercure, au lieu d'eau, et on les met en communication avec *k*. On ouvre ensuite *H*, on élève le tube de niveau et on refoule le gaz en *a*. *Mais on ne laisse arriver l'eau du tube mesureur que jusqu'à l'extrémité de k exactement et non dans la boule a elle-même*, et ensuite on ferme l'extrémité supérieure de *k* au moyen d'un fort robinet à pince à vis. Cela fait, on descend *b* très bas, mais en ayant soin de toujours laisser du mercure en *a*, après quoi on ferme en *II*. Si maintenant on met en action la pile à immersion, l'explosion se produit immédiatement, avec secousse et échauffement ou phénomène d'ignition. Après

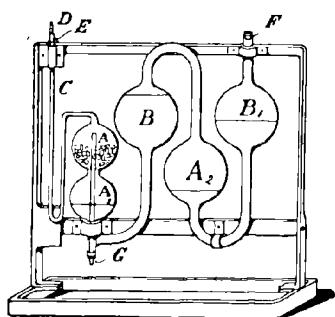


Fig. 25. — Pipette à hydrogène.

le refroidissement, on ouvre *II*, puis on descend le tube de niveau et, après ouverture des deux robinets à pince, le gaz est ramené dans le tube mesureur. $\frac{2}{3}$ de la contraction observée correspondent au volume de l'hydrogène qui était présent.

Dans la plupart des cas, ce n'est pas de l'hydrogène pur que l'on a à analyser, mais un mélange de ce gaz avec de l'azote. Comme maintenant, ainsi qu'on l'a dit plus haut, avec une

grande teneur en ce dernier un pareil mélange ne brûle pas, on doit y ajouter, avant d'y mélanger l'air, de l'hydrogène pur. On se sert pour cela de la *pipette à hydrogène* qui est représentée par la figure 25. Sa disposition ressemble à celle d'une pipette double (fig. 22), mais qui à la place de l'une des boules dans la figure 22, possède deux boules plus petites *A* et *A*₁. Dans *A* se trouve du zinc pur recouvert d'un peu de noir de platine, et *A*₁ et *B* contiennent de l'acide sulfurique pur étendu. Elles communiquent entre elles, tandis qu'une baguette de verre, introduite par *G* et formant en ce point fermeture hermétique au moyen du bout de tuyau souple qui la recouvre, empêche le zinc de tomber de *A* dans *A*₁.

Si l'on enlève *D*, l'acide monte en *A*₁, en produisant un dégagement d'hydrogène par *C* et *E*, qui continue. Pendant qu'il en est ainsi, on introduit en *E* le tube capillaire rempli d'eau comme à l'ordinaire et adapté dans le tube mesureur. Si maintenant on abaisse le tube de niveau et si l'on ouvre le robinet à pince qui se trouve sur le tube mesureur, on peut introduire dans ce dernier tout volume que l'on désire d'hydrogène, lequel doit naturellement être exactement mesuré, après quoi le tube mesureur et la pipette sont fermés comme à l'ordinaire. On

opère ensuite le mélange avec de l'air et l'on procède à la combustion de la façon décrite précédemment. Après avoir déterminé la contraction, il faut tout d'abord calculer combien de celle-ci doit être compté pour l'hydrogène mélangé, et l'on calcule ensuite avec la différence le volume d'hydrogène qui existait primitivement.

b) *Par combustion lente à l'aide de palladium.* — Il a été déjà question à la page 179 du principe de cette méthode. Si l'on fait passer de l'hydrogène, mélangé avec un volume d'air suffisant, sur du palladium très divisé et *légèrement* chauffé, il brûle, tandis que les autres gaz ne se combinent avec l'oxygène qu'à une beaucoup plus haute température. Cela est surtout important pour la séparation de l'hydrogène d'avec le méthane dont il s'agit ici, ce dernier ne s'enflammant qu'à 790° environ.

Pour produire cette combustion, on introduit dans un tube capillaire, sans l'obstruer, un fil d'amiante¹ qui a été imprégné de palladium finement divisé et on intercale ce tube à l'état sec entre le tube mesureur et une pipette simple remplie d'eau (fig. 20, p. 184). On le chauffe doucement avec une petite flamme, de façon à ne pas le ramollir ni le porter au rouge, et maintenant, en élevant le tube de niveau, on fait passer en un courant lent le mélange gazeux à travers le tube chargé d'amiante, en évitant d'y introduire des gouttelettes d'eau. Après avoir fait repasser le mélange gazeux dans le tube mesureur, on recommence encore une fois la même manœuvre, et ensuite on s'assure si à la suite d'un autre passage sur l'amiante palladié il ne se produit plus de diminution de volume, puis l'on détermine la grandeur de la contraction produite².

2. MÉTHANE. a) *Par explosion.* — Exactement comme il a été indiqué pour l'hydrogène (voy. p. 194), on fait passer le gaz dans la pipette, on provoque l'explosion et l'on détermine la contraction. Comme contrôle, on mesure la quantité de l'acide carbonique formé, en faisant passer le

¹ On imprègne 1 gr. d'amiante à longues fibres avec un mélange d'une solution concentrée de 1,5 gr. PdCl₂, de quelques centimètres cubes de formiate de sodium saturé à froid et d'une quantité de Na⁺CO³ suffisante pour que le liquide ait une réaction alcaline. On laisse le tout sécher à une douce chaleur, puis on dessèche complètement au bain-marie, on élimine par lavage dans un entonnoir les sels solubles et l'on dessèche de nouveau. Pour remplir le tube, on place parallèlement sur une plaque de verre plusieurs fils, que l'on humecte avec de l'eau et que l'on tord de façon à former un petit cordon, puis à l'aide d'une pince on introduit ce dernier dans le tube tenu verticalement. On dessèche ensuite celui-ci complètement au bain d'air, après quoi on en recourbe les extrémités.

² A une température un peu plus haute, on peut brûler CO, C²H⁴ et C²H⁶ et éventuellement les doser ainsi à côté de CH⁴.

gaz dans la pipette à potasse. Ici également, lors du refoulement du gaz dans la boule à explosion, il ne doit pas pénétrer d'eau dans celle-ci, parce que dans ce cas le dosage de l'acide carbonique serait inexact. Par suite de la forte pression résultant de la combustion, une grande partie de l'acide carbonique serait en effet absorbée par l'eau.

b) *Par combustion lente à l'aide d'un fil de platine porté au rouge électriquement, d'après Winkler.* — On emploie pour cela la pipette représentée par la figure 26. Le bouchon de l'orifice inférieur est traversé par deux électrodes en laiton M et M₁,

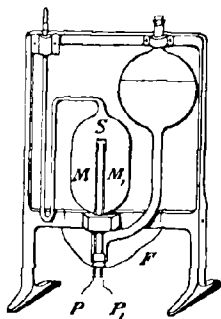


Fig. 26. — Pipette à combustion électrique.

qui portent inférieurement des pinces à vis et sont reliées supérieurement au moyen de la spirale en platine S. Celle-ci doit être distante de la convexité supérieure de 2 à 2,5 cm. La pipette, complètement remplie d'eau et fermée à la manière ordinaire, est, de la façon déjà décrite, reliée au moyen du tube capillaire plein d'eau avec le tube mesureur, et P et P₁ sont mis en communication avec la source du courant. Maintenant, on fait passer *lentement* dans la pipette le mélange de méthane et d'air. Si le passage du gaz a lieu rapidement, il se produit facilement une explosion. La même chose arrive lorsqu'on introduit d'abord le mélange gazeux et qu'ensuite on porte le fil au rouge.

Dès que l'eau s'est retirée de la spirale, celle-ci doit être portée au rouge clair. On arrête alors un instant le refoulement du gaz et ensuite on fait arriver le reste peu à peu. Au bout d'une minute, on interrompt le courant, on laisse encore le reste de gaz dans la pipette jusqu'à ce que la convexité inférieure se soit refroidie, on réaspire, on fait passer le volume de gaz dans la pipette à acide carbonique et on connaît ainsi la contraction ¹.

Dès que l'eau s'est retirée de la spirale, celle-ci doit être portée au rouge clair. On arrête alors un instant le refoulement du gaz et ensuite on fait arriver le reste peu à peu. Au bout d'une minute, on interrompt le courant, on laisse encore le reste de gaz dans la pipette jusqu'à ce que la convexité inférieure se soit refroidie, on réaspire, on fait passer le volume de gaz dans la pipette à acide carbonique et on connaît ainsi la contraction ¹.

3. MÉLANGE DE MÉTHANE ET D'HYDROGÈNE. *Méthode I.* — Après addition d'une quantité suffisante d'air, on brûle les deux ensemble sur le mercure dans la pipette à explosion, on détermine la contraction produite V et le volume de l'acide carbonique formé V₁. Ce dernier volume correspond au méthane qui était présent, celui de l'hydrogène est égal à $\frac{2}{3}(V - V_1)$. (Voy. p. 194.)

¹ Un dosage direct de CO₂ est ici impossible, parce que la combustion a été faite sur l'eau (voy. plus haut).

Méthode II. — On fait passer le mélange de gaz et d'air sur de l'amianté palladié et on détermine la contraction (voy. p. 197), le reste de gaz sur du platine incandescent (voy. p. 194), on absorbe l'acide carbonique et on détermine la contraction survenue. $\frac{2}{3}$ de la première correspondent au volume de l'hydrogène primitivement présent et $\frac{1}{3}$ de la dernière représente celui du méthane.

En se servant des appareils qui viennent d'être décrits, et observant les règles indiquées, on peut doser non seulement les deux corps isolés ou mélangés ensemble, mais encore mélangés avec d'autres gaz. Admettons la présence d'acide carbonique, d'hydrocarbures lourds, d'oxygène, d'oxyde de carbone, d'azote, ainsi que d'hydrogène et de méthane. Les quatre premiers gaz sont alors éliminés par absorption; le résidu gazeux, si son volume s'élève à plus de 12 centimètres cubes, est refoulé dans une pipette simple chargée d'eau en vue de sa conservation, et un résidu d'environ 12 centimètres cubes est laissé dans le tube mesureur¹. Dans ce dernier, après avoir abaissé le tube de niveau, on aspire la quantité d'air nécessaire, quantité qu'il convient de choisir telle que le volume total se rapproche de 100 centimètres cubes et avec le résidu gazeux on procède comme il a été indiqué.

Exemples :

1. a) Exercice de mesurage exact de 100 centimètres cubes d'un gaz quelconque, d'air, par exemple. b) Exercice relatif à la mise en place du tube capillaire et au refoulement du gaz sans perte de gaz.

2. *Dosage de l'oxygène dans l'air* : a) A l'aide du pyrogallol, b) à l'aide du phosphore.

3. *Mélange d'acide carbonique et d'air.* — On absorbe : 1° CO_2 par KOH, 2° O par P ou le pyrogallol.

4. *Mélange d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'air.* — On absorbe comme en B et ensuite CO par CuCl.

5. *Combustion d'hydrogène.* — On le dégage dans la pipette représentée par la figure 25 et on aspire directement dans le tube mesureur; on brûle : a) par explosion, b) par le palladium.

6. *Combustion de méthane.* — On le prépare avec l'acétate de sodium²; on brûle : a) par explosion, b) par le platine.

¹ Ce mesurage doit être fait avec le plus grand soin et la plus grande exactitude, parce que autrement on obtient un résultat inexact. Comme le montre l'examen des équations données aux pages 192 et 203, toute erreur de lecture dans le volume initial doit se multiplier dans le résultat final.

² On chauffe un mélange d'acétate de sodium déshydraté et de chaux sodée et

7. *Mélange d'hydrogène et méthane.* — D'après les indications de la page 198.

8. *Gaz d'éclairage* (gaz de rue purifié). — Les substances à déterminer sont celles qui sont désignées aux pages 189 et 192, ainsi que le méthane et l'hydrogène.

Avec quelques modifications peu importantes apportées au tube mesureur, on peut rendre l'appareil de HEMPEL convenable pour le travail sur le mercure. Un dispositif construit de cette façon sera décrit dans le Chapitre VI, à propos du dosage du carbone dans le fer.

11. — *Méthode d'analyse de Drehschmidt.*

Dans cette méthode, on opère sur le mercure ; elle permet d'effectuer des analyses de gaz tout à fait exactes.

Avec elle disparaissent les erreurs résultant du travail avec l'eau comme liquide obturateur et de l'emploi de grandes quantités de réactifs, en outre celles qui proviennent de ce que les éléments existant en petite quantité ne peuvent pas être dosés avec une précision suffisante.

Disposition de l'appareil. — Le tube mesureur B (fig. 27) est fermé à son extrémité supérieure par un robinet *b*, dont la disposition du canal est mise en évidence par la figure dessinée au-dessous de la tablette. Son intérieur peut être mis en communication non seulement par *a* avec l'ajutage capillaire *r* qui se trouve à droite et conduit à la pipette à absorption, mais encore à gauche avec un ajutage semblable recourbé par en haut. A côté de B, se trouve un tube C, dit *tube compensateur*, qui est fermé inférieurement et terminé supérieurement par un tube capillaire ; ce tube C peut être fermé par un robinet *a*, qui possède outre un canal en quart de cercle (voy. la figure au-dessous de la tablette), un autre canal longitudinal percé dans l'axe de sa clé. Au-dessus du robinet *a*, le tube capillaire se prolonge jusqu'à la même hauteur que celui qui se trouve à gauche du robinet *b* et il peut être mis en communication avec ce tube par l'intermédiaire du tube capillaire M, muni d'une graduation gravée sur le verre et servant de *mano-*

on fait passer le gaz qui se dégage à travers de l'acide sulfurique, une lessive de potasse et du pyrogallol, afin de le purifier. Il contient, il est vrai, encore de petites quantités d'hydrogène et d'azote, mais il est suffisamment pur pour les exercices.

On le recueille, et c'est ce qu'il y a de plus commode, dans un nitromètre, dont on munit le tube mesureur (en S, fig. 14, p. 156) d'un ajutage tubulaire pouvant être fermé au moyen d'un robinet à pince. Après avoir rempli *a* avec du mercure de façon qu'il sorte par le canal axial de *c*, on ferme *c*, on abaisse *b* et on laisse entrer le gaz.

mètre différentiel; les extrémités du capillaire M sont reliées aux deux autres tubes au moyen de tuyaux souples à parois épaisses formant une fermeture parfaitement hermétique. Avant de mettre M en place, on introduit une goutte d'un liquide coloré¹, qui devra occuper dans le capillaire une longueur de 5 millimètres environ. On enlève ensuite

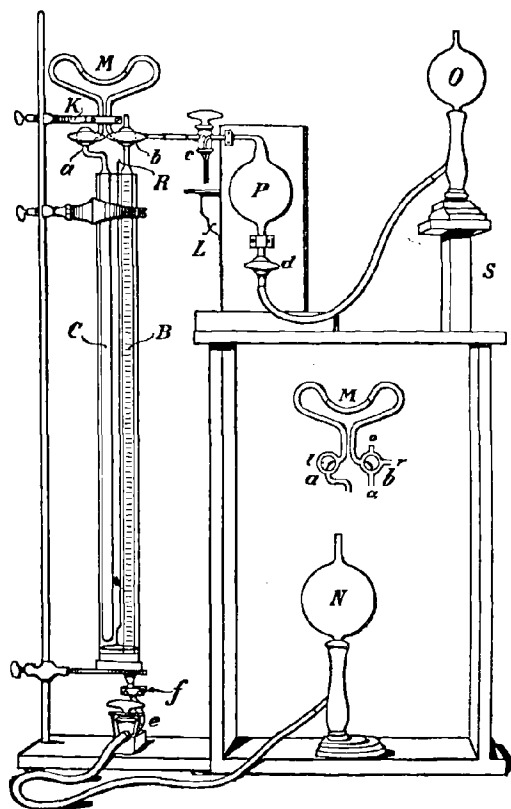


Fig. 27. — Appareil de Drehschmidt.

les robinets *a* et *b*, puis on relie entre elles les trois parties et l'on remet les robinets en position telle que l'intérieur de M communique par *a* avec C et soit fermé par *b*. M est ensuite maintenue en place à l'aide de la pince K. B et C se trouvent dans une enveloppe de verre commune, qui inférieurement est fermée par un bouchon, à travers lequel passe B, en formant fermeture hermétique. Cette enveloppe est

On emploie de l'acide sulfurique modérément étendu coloré par du tournesol ou du pétrole lourd tenant en dissolution de l'azobenzol.

remplie d'eau à la température de l'appartement, et cette eau peut être brassée au moyen de l'agitateur en fil métallique R. Le tuyau souple à parois épaisses, qui établit la communication entre B et la boule de niveau N, peut être fermé au moyen du robinet de verre *e* à canal simple, maintenu par une pince à ressort. Au-dessus de *e*, se trouve un robinet à pince à vis *f*.

A partir du robinet *b*, le tube mesureur B est muni d'une graduation en millimètres sur une longueur de 600 millimètres ¹.

Remplissage de la burette avec l'échantillon de gaz. — Après avoir ouvert *e* et *f*, on élève N, on tourne le robinet *b* de façon à faire communiquer *r* avec *a*, on laisse sortir le mercure par l'ajutage tubulaire droit, on ferme ensuite *e* et l'on relie *r* avec la source du gaz. En abaissant N et ouvrant *e*, le gaz est aspiré en M jusqu'au-dessus de la graduation et *b* est ensuite tourné de façon à établir la communication de *r* avec *o*.

Maintenant, en élevant N, on comprime le volume du gaz presque jusqu'au trait de graduation 600, on ferme *e*, on agite convenablement l'eau de réfrigération et l'on fait disparaître l'excès de pression en B, en tournant un instant le robinet *b* dans la position *a r*. En serrant *f*, on amène le niveau du mercure exactement à 600, puis en ouvrant momentanément *b* on supprime de nouveau l'excès de pression et on tourne *b* de façon à établir la communication de B avec M². Maintenant

¹ Le calibrage du tube mesureur divisé en millimètres est effectué de la manière suivante : On fixe B, avec le robinet *b*, par sa partie inférieure à un support robuste, on relie la tubulure *r* avec la boule de niveau, on élève celle-ci et l'on met *r* en communication avec *a*. On remplit ensuite B avec du mercure jusqu'à la marque 600, on ferme *b* et l'on retire la boule de niveau. Maintenant, on tourne le robinet de façon à établir la communication de B avec la tubulure gauche (dirigée par en haut dans la figure), on fait écouler dans un vase à pesées une quantité de mercure remplissant un espace de 20 à 30 millimètres et on en détermine le poids (en tenant compte de la température et de la hauteur barométrique). On recommence ces opérations jusqu'à la partie supérieure non cylindrique, de laquelle on fait toujours écouler environ 2 millimètres, jusqu'à ce qu'on soit arrivé exactement au robinet. En additionnant tous les poids de mercure ainsi déterminés, on connaît le poids total de ce métal, depuis le robinet jusqu'à la marque 600. On admet cet espace égal à 100 et on calcule la valeur de chaque trait de graduation dans l'intervalle des espaces mesurés, en divisant chaque poids multiplié par 100 par le poids total et la longueur de chaque colonne de mercure. Les nombres obtenus sont inscrits, dans une table, dans laquelle on peut voir directement la grandeur de la valeur de l'espace du robinet *h* jusqu'au trait de graduation que l'on a lu, quel que soit ce dernier.

² Toutes les lectures sur l'instrument sont faites à l'aide d'un microscope à lectures. Celui-ci est disposé de façon que la lunette puisse être élevée et abaissée sur le support au moyen d'un dispositif de tambour, par lequel on peut lire les fractions de millimètre. Pendant que le tambour est au zéro, on amène le réticule sur le trait de graduation le plus près du ménisque mercuriel. Maintenant, on fait coïncider le réticule avec le ménisque, en tournant le tambour et l'on peut alors

on fait de la même façon communiquer l'intérieur de C avec M. L'index qui se trouve en M prend alors une position déterminée, à laquelle il doit être ramené dans toutes les lectures ultérieures. Tournant ensuite *b*, on établit la communication de O avec *r*¹.

Pratique de l'absorption. — Les pipettes offrent la disposition représentée dans la figure 27. Le bout de la pipette P se termine supérieurement par un tube capillaire horizontal, muni d'un robinet capillaire à trois voies *c*, et inférieurement par un tube de verre, qui peut être fermé au moyen d'un robinet simple *d*. Ce dernier tube est mis en communication avec la boule de niveau O, au moyen d'un tuyau en caoutchouc. La pipette est remplie de mercure jusqu'au robinet et, le robinet *d* étant fermé et O abaissé, on la charge de la manière suivante avec la solution du réactif : Sur la tablette L, qui peut être rabattue sur la paroi postérieure du support de la pipette à l'aide d'une charnière verticale mobile, on pose une petite capsule contenant quelques centimètres cubes de la solution du réactif. Maintenant, on commence par élever de nouveau O suffisamment pour que, après avoir ouvert le robinet *c*, il sorte du mercure de son canal axial ; pendant qu'il en est encore ainsi, on place la capsule au-dessous, on abaisse O et on produit de cette façon l'aspiration du réactif. Avant que ce dernier ne soit complètement aspiré, on ferme d'abord *d* et ensuite le robinet *c*, et ce dernier de façon que l'extrémité de sortie gauche du capillaire communique avec le canal axial de *c*. La burette et la pipette sont maintenant reliées ensemble à l'aide d'un bout de tuyau en caoutchouc, de telle sorte que le verre touche le verre, le robinet *a* est tourné de façon à fermer C et M, on donne à *c* une position telle que la pipette P soit ouverte par le canal horizontal de ce robinet, on abaisse O, on ouvre *d* et on tourne *b* de façon à faire communiquer *a* avec *r*. Main-

lire directement sur ce dernier la hauteur vraie du niveau en fractions de millimètre.

¹ Si pendant l'expérience la pression et la température ont changé, les volumes de gaz enfermés en C et en B ont également subi une modification qui se manifeste par une compression ou une expansion des gaz enfermés en C et par conséquent par un déplacement de l'index à gauche ou à droite, dès que C est remis en communication avec M. Si alors on met le contenu de B également en communication avec M et si ensuite en manœuvrant *f*, on fait descendre ou monter le mercure qui se trouve en B, on peut ramener l'index à la position qu'il occupait primitivement, c'est-à-dire modifier la pression en B, de façon que le gaz enfermé dans C soit ramené à l'état dans lequel il se trouvait au début de l'expérience. Mais alors le gaz qui se trouve en B a dû aussi se modifier proportionnellement, car il se trouve dans les mêmes conditions de température et de pression. Le dispositif compensateur permet donc d'effectuer l'expérience, sans qu'il soit nécessaire de tenir compte des variations de température et de pression.

tenant, après avoir ouvert *e*, on fait, en élevant N, passer le gaz en P, jusqu'à ce que le mercure arrive par le robinet *b*, on ferme alors *e* et, en serrant *f*, on fait monter le mercure jusqu'au robinet *b*, après quoi on ferme *c*.

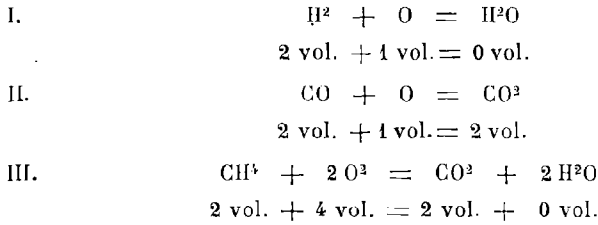
L'absorption terminée, on pose O sur le support S, on abaisse N, on ouvre d'abord *f*, puis *e* et *c* et on réaspire le gaz jusqu'à ce que le réactif se soit élevé presque jusqu'au capillaire de la pipette. On ferme ensuite *d* et *e* de façon que l'ascension n'ait plus lieu qu'avec une lenteur extrême, et, au moment où la solution du réactif se trouve sur le robinet *c*, on ferme ce dernier. Maintenant, on tourne *b* de façon que B soit fermé et qu'en tournant ensuite *a* il puisse être mis en communication avec le capillaire gauche qui se trouve sur B. Elevant ensuite N, on met au niveau le mercure qui se trouve dans le tube mesureur et la boule de niveau, on ferme *e* et l'on fait communiquer M avec B en tournant convenablement le robinet *b*. L'index qui se trouve dans M se déplace alors un peu. En manœuvrant *f*, on fait revenir l'index à sa place et on met ensuite M en communication avec C. Cette manœuvre et l'agitation de l'eau qu'il faut maintenant effectuer donnent lieu le plus souvent à un nouveau déplacement de l'index, que l'on ramène à sa position en manœuvrant *f*⁴.

Agents d'absorption. — L'acide carbonique et l'oxygène sont absorbés avec quelques centimètres cubes des solutions mentionnées à la page 190. Pour chaque réactif, on emploie une pipette particulière de l'espèce de celle qui est représentée dans la figure 27. Pour les hydrocarbures lourds, on se sert d'acide sulfurique fumant. P et O sont dans ce cas reliés par un tube de verre.

Combustion. — La combustion se distingue de celle qui a été décrite précédemment (voy. p. 192) en ce que l'oxyde de carbone n'est pas absorbé dans une solution de chlorure cuivreux, parce que, ce réactif ne retenant pas CO énergiquement, la méthode par absorption n'est pas suffisamment précise pour des analyses exactes (voy. p. 175 et 191). Une partie du résidu gazeux restant après l'absorption de l'acide carbonique, des hydrocarbures lourds et de l'oxygène, lequel se compose d'oxyde de carbone, d'hydrogène et de méthane, ainsi que d'azote, est mélangé avec un excès d'oxygène pur et soumis à la combustion.

⁴ En réglant le tube manométrique et lors de sa réunion avec B et C, il faut toujours procéder avec les plus grandes précautions : le robinet *a* et notamment le robinet *b* doivent être ouverts très lentement. Si alors on remarque, avant que M communique complètement avec B, un fort déplacement de l'index, on referme B et l'on remet N et B de niveau. Sans cela, le filet liquide se brise facilement ou même est chassé du capillaire.

Notions théoriques. — Dans le cas de la présence d'hydrogène, d'oxyde de carbone et de méthane (*premier cas*), il doit se produire les réactions suivantes :



Il se produit donc une contraction, il se forme de l'acide carbonique et il reste une certaine quantité d'oxygène à côté de l'azote non combustible. On détermine d'abord la première (C), ensuite le volume de l'acide carbonique formé (K), et finalement la quantité de l'oxygène resté inutilisé. Le résidu gazeux consistant en azote était contenu dans le mélange employé primitivement et il faut le retrancher de celui-ci pour connaître le volume total V de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et du méthane brûlés.

Désignons par x le volume cherché de l'hydrogène, par y celui de l'oxyde de carbone et par z celui du méthane. La somme de ces trois éléments doit être égale à V :

1.
$$x + y + z = V.$$

Les équations II et III montrent que, quelle que soit la proportion dans laquelle le méthane et l'oxyde de carbone se trouvent dans le mélange gazeux, le volume de l'acide carbonique formé doit toujours être égal au volume total des deux gaz. Par conséquent :

2.
$$y + z = K.$$

Comme lors de la combustion de l'hydrogène à l'état d'eau un volume d'hydrogène se combine avec un demi-volume d'oxygène en donnant de l'eau liquide, la contraction qui se produit aux dépens de l'hydrogène est égale à une fois et demie le volume d'hydrogène primitivement existant, elle est par conséquent égale à $1,5 x$. Un volume d'oxyde de carbone (y) occasionne une contraction de $0,5 y$ (voy. II) et un volume de méthane (z) une contraction de $2 z$ (voy. III).

Par conséquent :

3.
$$1,5 x + 0,5 y + 2 z = C.$$

Ces trois équations résolues donnent les valeurs :

$$x = V - K ; y = V + 1/3 K + 2/3 C ; z = 2/3 K + 2/3 C - V^1.$$

Deuxième cas. — Mélange d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'azote :

$$\begin{aligned} x + y &= V \\ y &= K \\ x &= V - K. \end{aligned}$$

Troisième cas. — Mélange de méthane, d'hydrogène et d'azote :

$$\begin{aligned} x + z &= V \\ z &= K \\ x &= V - K \end{aligned}$$

Quatrième cas. — Mélange de méthane, d'oxyde de carbone et d'azote :

$$\begin{array}{r} y + z = V \\ 0,5 y + 2z = K \\ \hline y = 4/3 V - 2/3 K \\ z = 2/3 K - 1/3 V \end{array}$$

Application. — Pour la combustion, on emploie un tube en platine étiré, sans soudure, de 195 millimètres de longueur, 2 millimètres d'épaisseur et 0,7 mm. de diamètre intérieur, qui est muni à ses extrémités de bouts de tuyaux en laiton soudés sur le platine, afin de rendre plus commode l'établissement de la communication avec le tube mesureur et la pipette. La cavité intérieure de ce tube en platine est en majeure partie remplie par trois ou quatre fils de platine minces². Il est intercalé entre le tube mesureur et la pipette et il est chauffé dans le milieu au rouge clair, à l'aide d'une flamme de Bunsen en forme d'éventail³. Maintenant, on fait passer le mélange gazeux à travers le tube, duquel on le réaspire pour l'y faire passer nouveau, après quoi

¹ Au lieu de l'oxygène qui est aspiré d'un nitromètre rempli de ce gaz (voy. la note 2 de la page 199), on peut aussi employer de l'air. Mais alors le résidu gazeux, qui reste après la combustion et l'absorption de l'oxygène en excès, se compose de la somme de l'azote ajouté avec ce dernier et de l'azote primitivement présent dans le mélange gazeux. On doit donc avec la quantité d'air employée calculer la quantité de l'azote ainsi ajouté et retrancher cette dernière quantité du résidu gazeux obtenu, pour connaître la teneur en azote du mélange gazeux et la somme $x + y + z$.

² Ces fils de platine servent à empêcher les explosions, qui alors ne se produisent pas, même lorsque la composition du mélange gazeux se rapproche de celle du gaz tonnant.

³ Avant de s'en servir, il faut s'assurer de l'étanchéité du tube de platine. Dans ce but, on le chauffe au rouge, on en bouche une extrémité et par l'autre on y refoule de l'air sous une pression de 30 à 40 centimètres de mercure. On le plonge ensuite dans l'eau et si alors on voit de petites bulles monter dans celle-ci, cela indique que le tube n'est pas étanche.

la combustion est achevée. Pendant tout le temps que dure l'opération on ne remarque aucune explosion.

Dans cette méthode, il n'est pas par conséquent nécessaire de diluer le mélange gazeux combustible avec une certaine quantité d'azote, ce qui est indispensable avec les méthodes décrites précédemment, afin d'éviter les explosions.

Exemples. — 1. Exercice de mesurage d'un mélange gazeux jusqu'à la marque 600 millimètres. Refoulement dans la pipette non chargée de l'agent absorbant. Ramener le gaz en B et remettre l'index au point.

2. *Air.* — Dosage de l'oxygène par le pyrogallol.

3. *Gaz d'éclairage.* — a) Absorption dans la lessive de potasse, l'acide sulfurique fumant et le pyrogallol. b) Combustion.

APPENDICE

Dosage des gaz en dissolution dans l'eau.

Des précautions particulières doivent être prises lorsqu'un gaz ou un mélange de gaz en dissolution dans l'eau ou d'autres liquides doivent être refoulés dans les tubes mesureurs de l'appareil d'HEMPEL ou de DREHSCHMIDT¹. Pour éliminer le gaz, on a recours à des appareils qui, sous les formes les plus différentes, ont toujours pour but la séparation du mélange gazeux d'avec le liquide, sans que sa composition soit modifiée par mélange avec de l'air. Parmi ces appareils nous décrirons celui de PREUSSE-TIEMANN, qui est un des plus faciles à construire.

12. — Appareil de Preusse-Tiemann.

Disposition. — Les petits ballons A et B (fig. 28), communiquent, au moyen d'un système de tubes de verre et de bouts de tuyaux en caoutchouc *b c d e f g h i k* et *l m n o p q r s t u*, avec le collecteur de gaz cylindrique C. Ce dernier a 35 millimètres de diamètre, 300 millimètres de hauteur et il est muni supérieurement d'un tube capillaire qui peut être fermé à l'aide d'un tuyau en caoutchouc et d'un robinet à pince. L'extrémité inférieure de C est fermée au moyen d'un bouchon en caoutchouc, qui est traversé par les tubes *h i k* et *n m l*, le premier dépassant le bouchon d'une longueur de 80 millimètres et le second d'une très faible longueur seulement. Extérieurement, C est refroidi au moyen d'eau contenue dans le manchon M, où elle circule par l'intermédiaire

¹ En pareil cas, la prise des échantillons d'eau, qui doit avoir lieu à une profondeur suffisante au-dessous la surface, présente déjà des difficultés.

des tuyaux en caoutchouc y et z . Le ballon A porte un bouchon percé d'un seul trou, dans lequel est fixé un tube $b c$, ne dépassant par la surface inférieure du bouchon. Le bouchon de B est traversé par deux tubes, dont, l'un, $s t u$, recourbé à angle droit, descend jusqu'à 10 millimètres environ au-dessus du fond du ballon, et dont l'autre, $v w$, est coupé à une faible distance de la surface inférieure du bouchon. Le dernier tube est relié à un tuyau en caoutchouc x , long de 1 mètre environ et qu'il est convenable de munir d'une embouchure en verre. Pour la

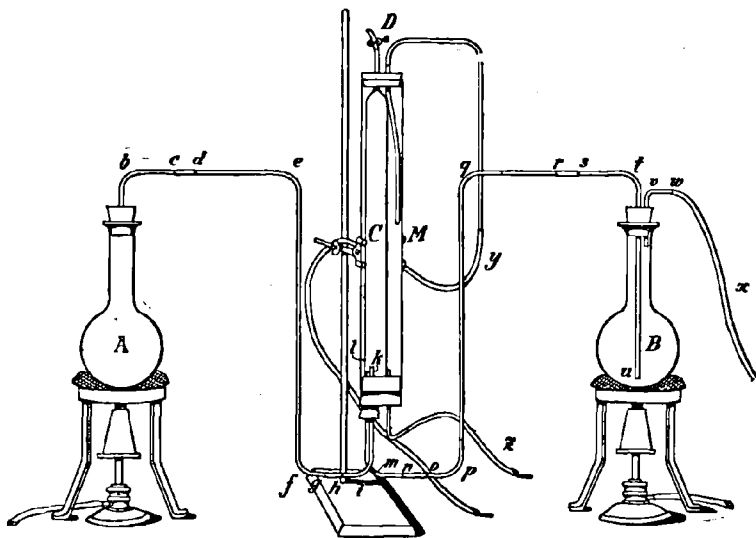


Fig. 28. — Appareil de Preusse-Tiemann.

fermeture éventuelle du bout de tuyau en caoutchouc $c d$, on emploie un robinet à pince, qu'il faut avoir tout prêt pour cet usage.

Préparation préliminaire de l'analyse. — Dans le ballon B, on verse de l'eau bouillie, de façon à remplir plus de la moitié de sa capacité et on enlève A, en le retirant avec b de $c d$. Après avoir ouvert le robinet à pince D, on souffle de l'air par x , de façon à refouler l'eau de B dans les tubes et le collecteur du gaz C, jusqu'à ce qu'on en ait chassé tout l'air et que C soit complètement rempli d'eau. D et $c d$ sont ensuite fermés par des robinets à pince. Maintenant, on remplit A jusqu'au bord avec de l'eau distillée et l'on met le bouchon en place, ce qui fait sortir un peu d'eau par $b c$. Tout en desserrant légèrement le robinet à pince qui se trouve sur $c d$ et l'enlevant finalement, on pousse b dans $c d$, de façon qu'aucune bulle d'air n'y puisse pénétrer.

Maintenant, il faut tout d'abord expulser complètement l'air encore dissous dans l'eau obturatrice. A cet effet, le liquide est chauffé dans B à une douce ébullition et dans A à une ébullition un peu plus forte. Les gaz dissous dans le contenu de A et de C se rassemblent dans la partie supérieure de C, et on les expulse de temps en temps, en soufflant par x et ouvrant D. En même temps, on refroidit M doucement. Dès que l'on remarque qu'il ne s'accumule plus de gaz, on cesse de chauffer A, on met le robinet à pince sur $c d$, on retire A et on le vide. Le contenu de C et de B est maintenant complètement exempt de gaz. B est maintenu en ébullition continue, de façon qu'aucune bulle d'air ne puisse pas non plus y pénétrer.

Pratique de l'analyse. — Le ballon A refroidi, dont la capacité a été exactement déterminée par pesée, est rempli avec le liquide dont les gaz doivent être expulsés et le bouchon y est enfoncé assez profondément pour que l'air soit complètement expulsé du tube b . Celui-ci est ensuite relié avec $c d$ de la façon indiquée plus haut. Le contenu de A doit maintenant être porté avec précaution à une douce ébullition, de façon que les gaz et les vapeurs aqueuses se dégageant ne déplacent jamais plus qu'à moitié le liquide de C¹, autrement des bulles de gaz pourraient passer de l en B. Au début de l'ébullition, une partie de l'eau passe aussi en C. Mais celle-ci abandonne également les gaz qu'elle tient en dissolution, si finalement C a pris une température d'environ 100° et si $h i k$ s'élève dans C à une hauteur convenable.

Au bout de vingt minutes, on retire la flamme chauffant le ballon A, après quoi les vapeurs aqueuses ne tardent pas à se condenser en A et C et le liquide de B monte en C et en A. S'il reste en A une bulle de gaz immobile, on chauffe de nouveau et on recommence l'opération. Celle-ci est terminée dès que A est complètement rempli par le retour de l'eau.

On relie alors D avec le capillaire d'un tube mesureur de HEMPEL ou d'un collecteur de gaz et soufflant de l'air par x , en même temps qu'on ouvre D, on chasse complètement le gaz. Après refroidissement complet, on mesure le volume du gaz, que l'on analyse d'après les méthodes décrites.

C. — Méthodes titrimétriques pour le dosage des gaz.

Lorsque les éléments d'un mélange gazeux qui doivent être absorbés sont facilement solubles dans l'eau ou s'ils sont en quantité si faible

¹ Il est convenable de toujours refroidir de temps en temps le tube C.

que la diminution de volume résultant de l'absorption ne pourrait pas être exactement déterminée, à cause de son peu d'importance, on se sert pour leur dosage de *méthodes titrimétriques*.

On procède de la manière suivante : Le mélange gazeux est refoulé ou aspiré à travers un volume connu et en excès d'une solution qui réagit chimiquement avec l'élément à éliminer et à doser. Un titrage en retour fait connaître la quantité de l'élément qui a réagi avec la solution, tandis que le reste du mélange non altéré peut être analysé volumétriquement dans des appareils appropriés.

On peut aussi faire passer le mélange gazeux à travers le réactif, jusqu'au moment exact où ce dernier est consommé¹.

On ne dose d'après la première méthode que des éléments n'existant qu'en petite quantité, par exemple, l'ammoniac dans le gaz d'éclairage au moyen de l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique gazeux par la solution d'argent, etc. On peut, par exemple, doser l'acide sulfureux contenu dans des gaz de grillage d'après la deuxième méthode : on fait passer ces gaz à travers un volume mesuré d'une solution titrée d'iode colorée avec de la solution d'amidon, jusqu'à la disparition de la coloration bleue (voy. p. 102).

Il ne s'agit donc dans ce procédé que de refouler ou d'aspirer le mélange gazeux à travers des vases à absorption convenablement disposés (voy. par exemple, les dispositifs décrits p. 101 et 172), de mesurer le volume du gaz sortant et éventuellement d'effectuer des titrages, qui ont déjà été décrits avec détails dans le Chapitre II et au sujet desquels nous n'avons pas besoin de donner ici d'autres explications.

Mais nous devons encore parler à cette place d'un procédé titrimétrique pour le dosage de l'acide carbonique dans l'air d'après HESSE-PETTENKOFER.

13. — Dosage de l'acide carbonique dans l'air d'après Hesse-Pettenkofer.

Contrairement au principe qui vient d'être exposé, le volume du gaz est, dans ce procédé, mesuré *avant* l'absorption des différents éléments.

On se sert pour cela d'un flacon conique *a* (fig. 29), à parois épaisses, dont la capacité s'élève, suivant l'importance de la teneur en acide car-

¹ Si v est le volume de l'élément absorbé trouvé par titrage, v_1 celui du gaz mesuré, il faut d'abord ramener v , qui est indiqué à l'état normal, à l'état de v_1 . Si l'on obtient le volume v_2 , on a pour calculer la teneur pour cent x la proportion $v_2 + v_1 : v_2 = 100 : x$.

bonique, à environ 600, 250, 125 ou 80 centimètres cubes. Cette capacité est gravée sur le flacon. Au col, se trouve une marque circulaire, jusqu'à laquelle la capacité est une fois pour toutes exactement déterminée par pesées. Jusqu'à cette marque peut être introduit un bouchon en caoutchouc *k* fermant très bien le vase et muni de deux trous pas trop rapprochés l'un de l'autre.

Ce flacon est, dans le local où doit être effectuée l'analyse, rempli avec de l'eau ayant la même température que ce local, puis il est vidé dans le milieu dont l'air doit être analysé, il est lavé à l'eau distillée et le bouchon, muni de fermetures à baguette de verre terminée supérieurement par un bouton, est immédiatement enfoncé jusqu'à la marque. L'eau de baryte destinée à l'absorption de l'acide carbonique⁴, laquelle a été préalablement mélangée avec un peu de phénolphtaléine, est maintenant, à l'aide d'une pipette de 10 centimètres cubes, versée dans le flacon, et à cet effet la pointe de la pipette est introduite dans l'un des trous du bouchon préalablement débarrassé de la baguette de verre qui le fermait, et suivant les besoins on soulève plus ou moins la baguette occupant l'autre trou. Pendant ce temps, il se dégage une quantité de gaz correspondant au volume de la liqueur titrée, quantité qui doit être retranchée de celle qui se trouvait primitivement dans le flacon.

Après avoir enlevé rapidement la pipette vidée et remis la fermeture à sa place, on met le gaz et le liquide en contact en agitant doucement le vase, jusqu'à ce que l'absorption soit complète. Cela fait, on introduit dans le flacon, par l'un des trous du bouchon, une burette avec robinet de verre — à pointe très longue — remplie d'acide oxalique et, faisant tomber goutte à goutte ce dernier, on titre en retour l'hydroxyde de baryum, en ayant soin de soulever un peu de temps en temps la baguette de verre fermant l'autre trou du bouchon, afin de faire disparaître l'excès de pression.

Avec la quantité d'hydroxyde de baryum consommée, on calcule le

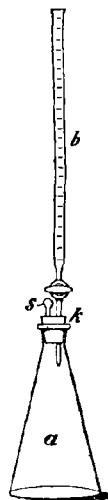


Fig. 29. — Appareil de Hesse-Pettenkofer pour le dosage de l'acide carbonique.

⁴ On emploie de l'eau de baryte normale décime, qui doit être conservée dans un flacon préservé du contact de l'air, comme il a été indiqué à la page 129, et dont le titre doit être fixé avant chaque expérience avec de l'acide oxalique normal décime. (Relativement à la manière dont se comporte H^2CO^4 avec $BaCO^3$, voy. p. 137.)

poids et avec celui-ci le volume de l'acide carbonique qui était contenu dans l'air soumis à l'essai. Cependant, comme l'air a été mesuré à l'état humide et à une certaine température et à une certaine pression, le volume d'air employé pour l'essai doit être réduit à l'état normal.

On peut aussi d'une façon analogue déterminer la teneur en acide chlorhydrique des gaz des fours à sulfate, etc. (avec la solution d'argent et la solution de sulfocyanure), la teneur en acide sulfhydrique du gaz d'éclairage (avec le bicarbonate de sodium et l'iode), et doser d'autres corps. Seulement, on doit alors refouler ou aspirer le mélange à essayer dans un ballon *sec* muni du bouchon et une fois le remplissage achevé fermer rapidement le vase avec les baguettes de verre.

Les méthodes dont il est ici question peuvent aussi être combinées avec celles qui ont été décrites précédemment, comme le montre l'exemple suivant :

L'éthylène, aussi bien que le benzène peuvent être absorbés par l'eau de brome. Le premier est alors transformé en bromure d'éthylène, le dernier (en présence d'un excès de brome) n'est que dissous. Si on a à analyser un mélange de ces deux corps, on peut donc, dans un volume mesuré, après l'avoir introduit dans de l'eau de brome mélangée avec un excès de brome, déterminer la teneur totale en les deux gaz par la contraction survenue (après introduction du résidu gazeux dans une pipette à potasse, afin d'éliminer les vapeurs de brome). Un second volume de gaz (qu'il convient de prendre égal au premier) est introduit dans une quantité connue la solution de brome titrée (voy. p. 94), le brome non consommé est titré en retour et on calcule ensuite la quantité de l'éthylène présent. La différence représente alors celle du benzène (voy. p. 175).

D. — Méthodes pondérales pour le dosage des gaz.

Les méthodes pondérales ne sont que rarement employées pour le dosage des gaz ; elles diffèrent naturellement suivant la nature du corps à doser.

Comme on le verra dans le Chapitre V, on peut doser, par exemple, l'hydrogène sulfuré par l'azotate d'argent, l'acide carbonique par la lessive de potasse. Dans certaines circonstances, on emploie aussi pour l'absorption du dernier une solution ammoniacale de chlorure de baryum. On pèse alors le carbonate de baryum produit, ou on le dissout

dans l'acide chlorhydrique, puis on précipite par l'acide sulfurique et on détermine la quantité du sulfate de baryum.

On absorbe le gaz ammoniac dans de l'acide chlorhydrique dilué et l'on précipite par le chlorure de platine, on fait passer l'acide chlorhydrique gazeux dans une solution d'hydroxyde de potassium pur, on acidifie avec de l'acide azotique, ce qui peut être effectué d'après des méthodes simples à mettre en pratique, dont la description sera donnée dans le Chapitre V.

Dans certaines circonstances, on se sert au contraire, pour des buts spéciaux, comme par exemple, lors du dosage du goudron, du soufre, du cyanogène, etc., dans le gaz d'éclairage, de méthodes et d'appareils particuliers, dont la description (d'après ce qui a été dit à la page 140) sortirait du cadre de cet ouvrage.

CHAPITRE IV

ANALYSE PAR ÉLECTROLYSE

Si dans l'analyse pondérale on emploie le courant électrique pour séparer l'élément à doser, pour lui donner une forme pondérable, on désigne l'opération tout entière sous le nom d'*analyse par électrolyse* ou *électrolytique*. Les méthodes d'analyse électrolytique constituent donc un mode particulier de l'analyse pondérale, qui dans le sens étroit du mot ne se distinguent des procédés de l'analyse pondérale, qui sont surtout décrits dans le Chapitre V, que dans le mode d'exécution, mais qui souvent ont sur ces procédés l'avantage de la simplicité, de la sûreté et de la rapidité.

Mais si tous les problèmes analytiques ne peuvent pas être résolus par la voie volumétrique ou la voie gazométrique, cela n'est pas non plus possible par l'analyse électrolytique. L'analyse pondérale, l'analyse électrolytique, l'analyse gazométrique et l'analyse volumétrique ou par les liqueurs titrées doivent se compléter l'une l'autre : dans le cas où une de ces méthodes conduit au but plus rapidement, plus sûrement ou plus simplement, on y a recours, mais on aurait grand tort de vouloir en toutes circonstances se servir d'une seule et même méthode de travail.

I. Généralités. — Jusqu'à présent, on s'est servi presque exclusivement comme électrolytes de solutions de sels métalliques. De ces derniers, le métal doit être séparé sur des électrodes en platine tel quel, comme c'est le cas le plus fréquent (sur la cathode), ou bien il s'agit de les transformer par la voie de l'électrolyse en peroxydes (du plomb, du manganèse) et de les précipiter (sur l'anode). Quelquefois aussi un métal et un peroxyde sont obtenus simultanément dans un même processus.

On emploie pour les objets en question des solutions qui ne contiennent que le métal à doser, et l'on peut alors les soumettre directement

à l'électrolyse (par exemple, un bain galvanique contenant de l'argent), ou bien qui auront été obtenues après séparation préalable d'un mélange. Ainsi, on pourrait, par exemple, dans un alliage d'arsenic et de cuivre, avoir d'abord séparé l'arsenic (voy. l'exemple Mispickel) par distillation, pour doser ensuite le cuivre dans le résidu par électrolyse. Il serait aussi possible que d'un alliage de cuivre et de zinc, le cuivre fut d'abord isolé en vue de la séparation du zinc par l'hydrogène sulfuré sous forme de sulfure, ce dernier serait ensuite dissous dans l'acide azotique et le métal précipité de cette solution au moyen de l'électrolyse.

Dans un autre mode d'emploi de l'analyse électrolytique, on sépare l'un après l'autre à l'état métallique les différents éléments en se servant d'électrolytes de *constitution différente*. Ainsi, par exemple, on peut analyser par électrolyse un alliage de cuivre et de nickel en précipitant d'abord le cuivre d'une solution dans l'acide azoto-sulfurique et le pesant, puis séparant le nickel en solution sulfurique ammoniacale et le pesant.

Une autre application de l'analyse électrolytique est basée sur la possibilité de la séparation *successive*, de deux ou plusieurs métaux d'un *seul et même électrolyte*, en modifiant la tension du courant. D'une solution azotique contenant du cuivre et de l'argent, on ne précipite que l'argent, par exemple, avec une différence de potentiel entre les électrodes de 1,3 à 1,4 volt, tandis que le cuivre reste en dissolution. Après l'élimination du premier métal, on peut ensuite séparer également le cuivre avec une tension de 2 à 3 volts.

Enfin, on peut aussi avoir recours à l'analyse électrolytique pour séparer des ions électro-négatifs et les faire passer sous une forme pondérable. Si l'on électrolyse un iodure, par exemple, en se servant d'une anode en argent, on obtient, en effectuant l'expérience dans certaines conditions, de l'iodure d'argent, dont on détermine ensuite le poids.

II. Constitution de l'électrolyte. — Des quelques exemples qui viennent d'être cités, il résulte déjà que la constitution de l'électrolyte peut varier beaucoup. Elle dépendra de la nature des métaux à séparer ou à doser, du temps dont on dispose, de l'exactitude exigée, mais pour la séparation d'un métal qu'il s'agit *seul* de doser, elle peut être très *différente*. Le cuivre peut, par exemple, être précipité aussi bien en solution sulfurique qu'en solution azotique. En outre, il peut être séparé des liquides contenant de l'ammoniaque en excès, du cyanure de potassium, un phosphate ou un oxalate alcalin, etc. Les conditions

de séparation les plus convenables ont été déterminées au moyen de nombreuses expériences, presque pour tous les cas et le but que l'on peut avoir en vue dans chacun d'eux. Ces conditions seront indiquées, autant que cela est nécessaire pour le but de cet ouvrage, dans le Chapitre V, à propos de chaque exemple en particulier.

La marche de l'électrolyse dépend en outre de l'intensité du courant¹, de sa densité, quelquefois (surtout pour les séparations) de la différence de potentiel entre les électrodes, et même aussi de la température et de l'état de mouvement de l'électrolyte. Enfin, la forme des électrodes a également de l'influence sur la marche de l'analyse.

III. **Sources d'électricité.** — Il faut en général pour les analyses électrolytiques une tension ne dépassant pas 4 volts, on peut donc employer deux accumulateurs montés en série ou quatre éléments de DANIELL également montés en série ou une grande pile thermo-électrique. Le choix dépend de conditions extérieures; dans les instituts d'enseignement, on n'a pour ainsi dire à sa disposition que des accumulateurs. Mais dans la pratique on pourra assez souvent ne pas être obligé d'y avoir recours².

IV. **Électrodes.** — Les électrodes sont presque toujours en platine que l'on emploie sous forme de lames, de fils et de tissu ajouré³.

Comme *cathode*, on emploie le plus souvent directement le vase destiné à recevoir l'électrolyte, une capsule en platine offrant une surface électrode active de 120 à 160 centimètres carrés. Comme *anode*, on se sert d'un disque circulaire portant dans son milieu un fil de platine un peu fort, et qui est perforé, afin de laisser passer les bulles gazeuses qui pourraient s'accumuler sur sa face inférieure et d'augmenter ainsi la circulation de l'électrolyte. Dans le même but, on donne aussi aux anodes une forme conique ou celle de segments de sphère; quelquefois les anodes offrent la forme d'une spirale, dont les spires se trouvent dans le même plan horizontal.

Si la solution à électrolyser se trouve dans un gobelet de verre, on suspend dans le liquide la cathode et l'anode au moyen de fils métalliques un peu forts, soudés à ces électrodes. La cathode a alors la

¹ Nous devons admettre ici que l'on a une connaissance suffisante des parties de la physique concernant l'objet qui nous occupe.

² Les éléments doivent donner un courant assez constant et ne pas dégager de vapeurs nuisibles, ce qui arrive avec les éléments de DANIELL. La résistance intérieure de ces derniers n'est pas aussi grande que celle des éléments de MEIDINGER.

³ Le platine est quelquefois dépoli ou cuivré.

forme d'un cône tronqué ou d'un cylindre, il est convenable de la fendre d'un côté sur toute sa hauteur, et en outre, qu'elle soit perforée, pour les raisons données plus haut. On donne à l'anode la forme d'une spirale, d'une roue ou d'un disque. Son fil conducteur y est introduit axialement par la fente de la cathodé.

L'anode et la cathode sont fixées à des supports séparés. Le fil conducteur de la première est dans tous les cas serré à l'aide d'une vis ; la même chose a lieu avec les cathodes coniques ou cylindriques, tandis que les capsules sont placées sur anneau muni d'un conducteur du courant.

V. Appareillage. — Le support de l'anode est relié directement avec la source d'électricité, l'autre fil conducteur aboutit par l'intermédiaire d'une résistance au support de la cathode. Un commutateur permet l'installation d'un ampèremètre ou d'un voltmètre entre les supports. Lorsque l'anode a été plongée dans l'électrolyte et que le vase à décomposition a été recouvert d'un verre de montre, on installe l'ampèremètre et, à l'aide du rhéostat, on donne la densité de courant indiquée comme nécessaire, et que l'on a calculée avec l'intensité de courant et la surface active des électrodes.

VI. Pratique de l'électrolyse. — Après avoir placé l'instrument de mesure dans le circuit, on met en marche l'électrolyse¹ et l'on recon-
nait le moment où elle est achevée à l'aide de réactions appropriées (voy. par exemple, p. 227, 232, 235). Le précipité obtenu peut être lavé après l'interruption du courant (il ne doit pas alors être attaqué par l'électrolyte) ou bien on doit le laver pendant que le courant traverse encore l'électrolyte (si ce dernier attaque le précipité).

Dans le premier cas, on élimine la solution, on lave avec de l'eau, on dessèche avec de l'alcool et de l'éther et l'on pèse. Dans le second cas, en ajoutant continuellement de l'eau, on élimine à l'aide d'un siphon le contenu du vase à décomposition et on lave jusqu'à ce que, à l'aide de réactions convenables, on se soit assuré que l'électrolyte a été complètement éliminé. On procède ensuite avec le précipité comme il vient d'être dit.

Les dispositifs *les plus simples* qui viennent d'être décrits (ils seront dans la plupart des cas les meilleurs) peuvent en maintes circonstances

¹ Lorsqu'il est nécessaire de chauffer l'électrolyte, on se sert d'un petit brûleur placé au-dessous du vase à décomposition (température nécessaire : 50° environ).

être remplacés par des constructions ingénieusement conçues, la plupart très peu compliquées, comme, par exemple, des électrodes rotatives et autres analogues. Relativement à ces dispositifs et à de nombreux appareils spéciaux, dont il est question à propos des méthodes qui sont décrites dans les pages suivantes, nous devons renvoyer à d'autres ouvrages s'occupant surtout de l'analyse électrolytique¹.

¹ Voyez notamment J. RIBAN, *Traité d'analyse chimique quantitative par électrolyse*. Paris, 1899.

CHAPITRE V

ANALYSE PONDÉRALE EN EXEMPLES

(Avec renvois aux Chapitres II-IV).

Pour faire connaître les méthodes les plus importantes de l'analyse pondérale, on peut se baser sur deux principes différents. On peut exposer les méthodes de *dosage* pour les différents éléments divisés en groupes analytiques, et — en quelque sorte à la manière d'un lexique — expliquer les méthodes de *séparation* de chacun des éléments précédemment traités. Ou bien on peut choisir des *exemples déterminés*, de façon à appliquer à ces exemples des méthodes typiques de dosage et de séparation, en procédant pour ainsi dire absolument comme dans la pratique.

« Le présent recueil d'exemples pour exercices sur les méthodes de l'analyse pondérale est basé sur cette opinion, que pour la plupart des personnes il est plus facile, en partant d'un cas déterminé, d'arriver à une connaissance précise de conditions et de règles générales, qu'inversement de s'orienter dans des cas spéciaux d'après des règles générales¹. »

Pour cette raison, nous suivrons ici la seconde des voies qui viennent d'être mentionnées. Les exemples choisis sont réunis en différents groupes, qui ordinairement sont surtout l'objet de l'analyse, soit au point de vue scientifique, soit au point de vue technique. Dans chaque groupe, on a choisi de préférence les problèmes les plus importants et les plus instructifs.

Les alliages, les sulfures, les sulfates, les carbonates, les phosphates, les borates, les silicates et les oxydes sont l'objet d'une attention particulière et on y a joint quelques conditions se rencontrant moins fréquemment.

Mais ici on s'est pour ainsi complètement abstenu de recommander à

¹ WÖHLER, *Vorrede zu den praktischen Uebungen in der chemischen Analyse*. Göttingen, 1833.

l'étudiant pour en faire l'analyse des mélanges de plusieurs substances ou des sels simples préparés artificiellement, par conséquent, par exemple, un mélange de sulfate ferri-ammonique et de sulfate manganéux, pour la séparation du manganèse, ou le chlorure de baryum, pour apprendre à connaître le dosage du baryum ou du chlore¹.

On a agi ainsi afin de permettre d'utiliser le temps d'étude aussi avantageusement que possible. Des cas comme ceux qui viennent d'être mentionnés et beaucoup, beaucoup d'autres ne se rencontrent pas en général dans la pratique. Pourquoi l'étudiant ne doit-il pas s'occuper également de ces exemples, qui peuvent lui être utiles dans la vie ultérieure, dans la pratique ?

Mais la méthode d'enseignement suivie dans cet ouvrage paraît avoir aussi son utilité, en tant que lors d'analyses de minéraux, etc., l'élève peut se contrôler lui-même, peut juger par lui-même *si les résultats obtenus sont exacts ou si l'analyse doit être recommencée*, tandis que, lors de l'analyse d'un mélange artificiel, préparé *ad hoc*, l'avis du professeur est pour cela absolument indispensable. Il est évident, d'après ce qui vient d'être dit, que l'on s'abstient complètement ici d'employer comme exemples didactiques des *solutions de différentes substances qui sont données à l'élève en volume mesuré*.

Dans ce qui suit, on s'est généralement abstenu de considérations et d'explications théoriques. Les connaissances nécessaires pour comprendre la raison des méthodes de travail employées doivent avoir déjà été acquises, si les études ont été bien dirigées, pendant les exercices sur *l'analyse qualitative*. Si cette raison suffit déjà pour qu'il semble superflu d'entrer dans des considérations théoriques, cela est justifié à un degré encore plus haut par ce fait que de pareilles considérations altéreraient le caractère de la description tout entière et la détourneraient de son but. L'étudiant *doit* précisément apprendre à s'attendre à ne pas trouver *tout* dans un livre de chimie analytique. Il doit aussi continuellement consulter d'autres ouvrages de chimie pure inorganique, de chimie théorique, et en outre il est évident que les leçons des professeurs, les leçons données de vive voix, doivent constituer au point de vue théorique une partie essentielle de l'enseignement.

Les méthodes décrites doivent leur origine à de nombreuses séries de travaux effectués avec une grande sagacité et l'attention la plus scrupuleuse, travaux qui proviennent de chimistes dont l'activité s'est

¹ Pour des raisons didactiques, on a dû cependant donner comme exemples l'alun et le phosphate de potassium et de sodium et quelques combinaisons rares.

exercée ou s'exerce encore dans la science et dans la pratique. Ils sont consignés dans de nombreux mémoires originaux.

Le renvoi à ces mémoires sortirait du cadre de cet ouvrage, surtout parce que le débutant n'est pas du tout en position de lire et d'apprécier convenablement de pareils travaux originaux. Mais nous devons faire remarquer que lorsqu'on sera plus avancé dans ces études on devra avoir recours à des traités plus étendus s'occupant des méthodes analytiques spéciales ou techniques, et qui contiennent des indications bibliographiques. Ces ouvrages ne doivent manquer dans aucun laboratoire d'enseignement et leur usage conduit alors, lorsque c'est nécessaire, à l'étude des mémoires originaux.

Comme se rattachant à ce qui vient d'être dit, nous ferons la remarque suivante : Dans chaque section de ce chapitre du présent ouvrage, nous avons *dans les premiers exemples*, afin d'éviter les répétitions, renvoyé avec soin à la page où l'objet en question est traité. Mais plus tard cela n'a plus lieu, parce que l'étudiant doit être *forcé* de se servir des tables détaillées qui se trouvent à la fin de cet ouvrage; cela doit aussi être appris et constitue une partie importante d'une instruction chimique bien dirigée.

A. — Alliages.

On emploie fréquemment comme dissolvant pour les alliages l'acide azotique, qui avec la plupart des métaux donne lieu à la formation d'azotates solubles¹. Seuls², l'étain et l'antimoine forment lors du traitement par cet acide des combinaisons oxygénées, qui se séparent entièrement ou partiellement sous une forme insoluble. L'arsenic se comporte aussi d'une façon analogue, parce que le trioxyde d'arsenic est insoluble dans l'acide azotique concentré.

L'acide azotique est généralement employé avec une force moyenne (poids spécifique 1,2; quelquefois aussi étendu d'eau). C'est ce qui a lieu surtout lorsqu'il s'agit de l'analyse d'alliages contenant du plomb. Avec un acide concentré, l'azotate de plomb produit peut se séparer et empêcher l'oxydation ultérieure du métal. Il doit être exempt de chlore — surtout lors de l'analyse de combinaisons de plomb et d'argent, à cause de l'insolubilité des chlorures correspondants.

¹ L'or, le platine et plusieurs métaux du groupe platine ne sont pas attaqués par l'acide azotique, mais on ne s'en occupe pas ici.

² C'est-à-dire si l'on ne considère que les métaux traités ici.

A la place de l'acide azotique, il est quelquefois plus convenable d'employer l'eau régale, c'est-à-dire de l'acide chlorhydrique, auquel, pendant qu'on le chauffe avec l'alliage, on ajoute peu à peu de l'acide azotique en quantité juste suffisante pour que la dissolution se produise.

On emploie sous forme de petits fragments, de lames ou de fil les alliages malléables, et à l'état de poudre grossière les alliages cassants. Les limailles, les copeaux de foret ou de tour sont souvent impurs et il faut éviter autant que possible de s'en servir.

Il sera question du calcul des analyses dans le Chapitre VII.

1. — Argent et cuivre.

(*Monnaies d'argent.*)

Marche de l'analyse. — 1. L'alliage est dissous dans l'acide azotique, l'argent est précipité par l'acide chlorhydrique. Le liquide filtré provenant de la séparation du chlorure d'argent est dépouillé d'acide azotique par évaporation avec de l'acide chlorhydrique et le cuivre est séparé par l'hydrogène sulfuré.

L'argent est pesé sous forme de chlorure ou de métal, le cuivre à l'état de sulfure cuivreux.

2. On procède comme en 1, mais on précipite le cuivre par électrolyse et on le pèse à l'état de métal.

Dissolution et préparation préliminaire. — Environ 1 gramme de l'alliage, préalablement nettoyé avec soin (voy. p. 16) est exactement pesé directement sur la balance¹, puis introduit dans un gobelet de verre d'environ 300 centimètres cubes de capacité et le vase est couvert avec un verre de montre de grandeur convenable. Par le bec du gobelet (voy. p. 20), on fait couler à l'aide d'une petite pipette 3-4 centimètres cubes d'acide azotique dilué et on chauffe ensuite le tout doucement sur la toile métallique, au bain-marie ou au bain de sable, jusqu'à dissolution complète de l'alliage. On lave ensuite le verre de montre avec soin, en faisant tomber l'eau de lavage dans le gobelet de verre, puis avec de l'eau à 70° environ on étend à peu près à 200 centimètres cubes et on mélange bien le tout à l'aide d'une baguette de verre².

¹ Il y a des substances pulvérulentes desséchées ou fortement calcinées qui attirent plus ou moins rapidement l'humidité de l'air et doivent être pesées dans des vases pouvant être fermés. Les alliages métalliques, pour lesquels cela n'est pas à craindre, peuvent être portés directement sur la balance.

² Il reste souvent des traces de charbon indissous, auxquelles ici il n'y a pas lieu de faire attention.

Séparation de l'argent d'avec le cuivre par l'acide chlorhydrique. — Au liquide chauffé à 70°, on ajoute goutte à goutte, en agitant continuellement avec une baguette de verre, de l'acide chlorhydrique (poids spécifique 1,10)¹ tant qu'il se forme un précipité de chlorure d'argent. Celui-ci s'agglomère bien en majeure partie sous forme de flocons, mais malgré cela le liquide reste laiteux et trouble par suite des fines particules qui s'y trouvent disséminées. Il est indispensable pour la filtration subséquente de le clarifier complètement ; dans ce but, on soumet le vase recouvert à une longue digestion au bain-marie ou au bain de sable (voy. p. 21). Lorsque le liquide surnageant le précipité paraît absolument clair, on s'assure, par une addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, si la totalité a été précipitée. S'il n'en est pas ainsi, on fait encore digérer pendant quelque temps, mais si la solution reste claire, on procède à la filtration du chlorure d'argent.

Le filtratum est recueilli dans un gobelet de verre². Lors de la filtration, il faut se conformer aux indications données p. 27, 30 et 31. Lorsque le liquide clair surnageant le précipité a traversé le filtre, on lave d'abord le précipité autant qu'il est possible dans le gobelet de verre, et, à cet effet, on verse de l'eau dans le vase, on fait ensuite tourner celui-ci de façon à agiter légèrement son contenu, on ajoute quelques gouttes d'acide azotique dilué, après quoi on reverse la solution sur le filtre. Lorsque la coloration bleue de l'eau de lavage a disparu, on change pour un autre le gobelet de verre qui se trouve sous l'entonnoir. Maintenant, à l'aide de la fiole à jet, on fait tomber directement le précipité sur le filtre, on nettoie complètement le gobelet, en s'aidant éventuellement d'une baguette de verre recouverte à son extrémité inférieure d'un bout de tube en caoutchouc, et avec de l'eau pure on lave le filtre jusqu'à ce qu'une goutte du filtratum n'offre plus de réaction acide. Si le lavage est effectué suivant les règles (voy. p. 34 et suiv.), il est achevé en peu de temps.

Dosage de l'argent sous forme de chlorure. — Le filtre avec son contenu est desséché à l'étuve dans l'entonnoir fermé avec du papier à

¹ Il est convenable de calculer la quantité d'acide chlorhydrique à ajouter en admettant que l'on a à analyser de l'argent pur (voy. p. 131, note 1).

² Comme le filtratum doit ultérieurement être évaporé (voy. p. 3, dernier alinéa), on pourrait le recueillir immédiatement dans une capsule. Mais dans ce vase on reconnaît difficilement si par hasard il est passé un peu de chlorure d'argent à travers le filtre, et c'est pour cela que dans ce cas on choisit un gobelet de verre pour recueillir la solution cuprifère traversant le filtre.

filtrer (voy. p. 37). On fait ensuite tomber le contenu du filtre aussi complètement que possible sur un morceau de papier glacé (voy. p. 39), et on brûle le filtre plié dans un creuset de porcelaine pesé, d'après les indications données à la page 39. Le résidu de la calcination contient de l'argent métallique (voy. p. 40), qui doit être de nouveau transformé en chlorure. Dans ce but, on humecte avec un peu d'eau le contenu refroidi du creuset, on ajoute une ou deux gouttes d'acide azotique étendu, on couvre avec un verre de montre et on chauffe pendant quelques instants au bain-marie jusqu'à cessation complète de tout dégagement gazeux. On lave le verre de montre à l'aide de la fiole à jet, en faisant tomber l'eau de lavage dans le creuset, on ajoute à la solution une ou deux gouttes d'acide chlorhydrique — qui reprécipite l'argent qui a pu se dissoudre — on évapore au bain-marie à siccité complète, afin d'éliminer les acides, et, après avoir nettoyé le creuset extérieurement (voy. p. 41), on y ajoute la masse principale du chlorure d'argent en procédant comme il a été dit à la page 30, deuxième alinéa¹. Le tout est maintenant chauffé sur le brûleur à un trou, jusqu'à fusion du chlorure d'argent et pesé à l'état de AgCl (voy. p. 42, V)².

Dosage à l'état de métal de l'argent précipité sous forme de chlorure.

— Dans ce but, le filtre avec le précipité n'est que carbonisé dans le creuset de Rose (voy. p. 226, note 3), puis il est chauffé au rouge, d'abord doucement et ensuite vivement, au milieu d'un courant d'hydrogène ou de gaz d'éclairage. La réduction achevée, ce que l'on peut reconnaître à la disparition de l'odeur d'acide chlorhydrique, le charbon est complètement brûlé dans le creuset ouvert.

Précipitation du cuivre par l'hydrogène sulfuré. — Pour précipiter par l'hydrogène sulfuré le cuivre de la solution provenant de la filtration du chlorure d'argent, il est nécessaire d'éliminer préalablement l'acide azotique. Ce dernier oxyderait l'hydrogène sulfuré et il se produirait alors un dépôt abondant de soufre, sous la forme de masses en parties formées de particules visqueuses, difficiles à filtrer. Cette élimination peut être obtenue de la manière suivante par évaporation avec de l'acide chlorhydrique en excès :

¹ Si le chlorure d'argent a pris une coloration foncée sous l'influence de la lumière, il est convenable, après que la masse principale du précipité a été introduite dans le creuset, d'ajouter *avant le chauffage au rouge* de l'eau de chlore et d'évaporer à siccité au bain-marie.

² On peut aussi employer le creuset de Gooch pour la filtration du chlorure d'argent. On procède comme il a été indiqué à la page 40. On évitera ainsi la nécessité de retransformer l'argent en chlorure.

Les liquides filtrés qui contiennent déjà de l'acide chlorhydrique sont réunis dans une capsule et évaporés à sec au bain-marie (voy. p. 21). Le résidu est humecté avec de l'acide chlorhydrique (poids spécifique 1,12) ajouté goutte à goutte, l'acide en excès est expulsé par évaporation et on recommence ainsi une ou deux fois, de façon à être sûr d'avoir chassé complètement l'acide azotique. Le résidu obtenu qui est coloré en brun par suite de la formation d'oxychlorure cuivrique, est arrosé avec 10-15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (poids spécifique 1,12) et légèrement chauffé au bain-marie, jusqu'à ce que tout soit dissous. Maintenant, à l'aide de la fiole à jet, on fait tomber le contenu de la capsule dans un gobelet de verre de 0,5 litre environ de capacité, on l'y étend à 400 centimètres cubes environ avec de l'eau ayant une température voisine de 80° et on retire la baguette de verre.

Le liquide ainsi préparé est chauffé presque jusqu'à l'ébullition, le vase le contenant ayant été préalablement couvert avec un verre de montre. Après avoir retiré la flamme, on y fait passer un courant lent d'hydrogène sulfuré, en procédant de la manière suivante : Le tube abducteur du gaz, *préalablement relié* à l'appareil à hydrogène sulfuré en pleine activité, est introduit dans la dissolution, l'arrivée du gaz est réglée de façon que les bulles traversant le flacon laveur puissent être facilement comptées, et pendant tout le temps que dure l'opération le gobelet de verre est maintenu couvert avec un verre de montre. Si au bout de quelque temps (un quart d'heure environ) le précipité bleu noirâtre qui s'est formé s'est aggloméré en masses compactes, on interrompt le courant de gaz et on laisse le liquide reposer pendant quelques instants. Après que le dépôt du précipité s'est effectué, on s'assure si le liquide surnageant ce dernier paraît incolore et s'il y a un excès d'hydrogène sulfuré (voy. p. 25). S'il n'en est pas ainsi, on fait encore passer le courant d'hydrogène sulfuré, mais si la précipitation est complète, on procède à la filtration du précipité¹.

Celle-ci est effectuée *immédiatement après la précipitation*² sur un

¹ Si la précipitation du cuivre a lieu à la température ordinaire et en présence d'une quantité insuffisante d'acide chlorhydrique, le sulfure a une grande tendance à s'oxyder à l'air. Il faut alors filtrer rapidement en ayant soin de couvrir l'entonnoir (voy. p. 31) et laver avec de la solution d'hydrogène sulfuré additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Cependant, on a toujours à combattre la tendance qu'a le précipité à passer à l'état colloïdal (voy. p. 35).

² Si l'on abandonne le gobelet de verre pendant longtemps — jusqu'au lendemain — on doit presque toujours recommencer le traitement par l'hydrogène sulfuré, parce qu'il a pu se produire une oxydation.

filtre filtrant bien (voy. p. 29, alinéa 1), en se servant du tube abducteur du gaz, au lieu d'une baguette de verre, de la façon décrite précédemment. Le précipité est lavé avec de l'eau chaude additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, d'abord dans le gobelet de verre et ensuite sur le filtre. Finalement, on le traite par l'eau pure jusqu'à ce que le filtratum n'offre plus la réaction du chlore, c'est-à-dire jusqu'à ce que quelques gouttes du liquide tombant dans une solution d'azotate d'argent versée sur un verre de montre ne produisent plus de précipité. Maintenant, on dessèche le filtre avec son contenu.

Dosage du cuivre à l'état de sulfure cuivreux. — Le précipité obtenu au moyen de l'hydrogène sulfuré dans une solution de chlorure cui-

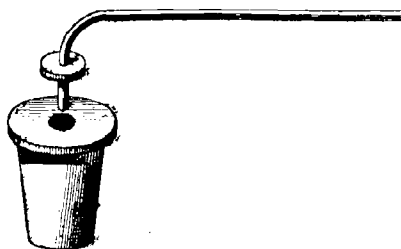


Fig. 30. — Creuset de Rose.

vrique ne se compose pas d'une seule combinaison, mais, suivant les conditions de la précipitation, il est constitué par un mélange en proportions variables de sulfure cuivreux et de soufre. Lors de la dessiccation, il est encore transformé superficiellement par oxydation partielle en sulfate cuprique.

On peut après avoir mélangé ce précipité avec un peu de soufre¹, le transformer, en le chauffant avec précaution² dans un courant d'hydrogène, en sulfure cuivreux inaltérable à l'air.

Pour opérer cette transformation, on brûle d'abord le filtre seul dans un creuset de Rose (fig. 30)³. Comme dans cette opération il se forme de l'oxyde cuprique coloré en noir, il faut faire en sorte que la combustion soit complète, ce que l'on reconnaît lorsque le contenu du creuset ne présente plus de points incandescents. S'il en est ainsi, on laisse refroidir, on répand sur le résidu de la calcination un peu de fleur de soufre et l'on ajoute, en procédant comme il est dit à la page 40, la masse principale du précipité, également saupoudrée d'une petite quantité de fleur de soufre. Le creuset est fermé avec le couvercle percé d'une ouverture au milieu et l'on introduit dans celle-ci un tube en porcelaine s'y adaptant exactement et muni d'un collet afin d'obtenir

¹ Le soufre doit brûler sans résidu.

² Si l'on chauffe trop fortement, il peut se former du cuivre métallique.

³ Comme le montre la figure 30, c'est un creuset de forme conique en porcelaine sans couvercle et avec couvercle perforé s'y adaptant exactement.

la fermeture hermétique du creuset; ce tube, d'un faible diamètre intérieur, est relié à un appareil dégageant de l'hydrogène pur. Au bout de cinq à dix minutes, l'air qui se trouve dans le creuset est déplacé¹.

On place sous le creuset un brûleur à un trou avec une toute petite flamme, que l'on augmente peu à peu jusqu'à porter le fond du creuset au rouge sombre commençant; on continue le chauffage, jusqu'à ce que tout dégagement d'hydrogène sulfuré ait cessé (ou de bioxyde de soufre résultant de la combustion de ce dernier), et on laisse refroidir dans le courant d'hydrogène. On s'assure ensuite si du soufre sublimé n'est pas resté adhérent sur les parties supérieures de la paroi interne du creuset — dans lequel cas le chauffage dans le courant d'hydrogène doit être renouvelé — et l'on pèse le résidu consistant en sulfure cuivreux, Cu_2S , en beaux cristaux offrant généralement des couleurs de recuit.

Dosage électrolytique du cuivre (voy. Chap. IV). — L'électrolyte ne doit pas contenir d'acide chlorhydrique et seulement une certaine quantité d'acide azotique. On évapore donc à siccité, en procédant comme il a été dit, le filtratum obtenu lors de la séparation du chlorure d'argent, mais on reprend le résidu avec 5-10 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué (1 : 5), on évapore de nouveau, on chasse la majeure partie de l'acide sulfurique par chauffage sur la tour de FUNKNER (voy. p. 23) et l'on dissout le résidu refroidi dans aussi peu d'eau chaude que possible.

La solution ainsi préparée est versée dans une capsule en platine d'environ 400 centimètres cubes de capacité, nettoyée avec soin et pesée, elle y est étendue avec de l'eau à 60-80 centimètres cubes et mélangée avec 1 centimètre cube d'acide azotique (densité 1,20). Maintenant la capsule est couverte avec un verre de montre perforé, dans l'ouverture duquel on a passé préalablement un fil de platine enroulé en une spirale à spires dans le même plan horizontal. Ce fil de platine est placé dans le circuit comme anode et la capsule comme cathode; l'électrolyse est effectuée à la température ordinaire avec une densité de courant $\text{ND}_{100} = 0,5 - 1$ ampère et une différence de potentiel entre les électrodes de 2,2 — 2,5 volts.

Lorsque la solution ne paraît plus colorée, on ajoute, sans interrompre

¹ On peut aussi obtenir le même résultat, en enflammant l'hydrogène qui s'échappe du tube et introduisant ensuite ce dernier dans le creuset. L'air contenu dans le creuset brûle alors tranquillement. Pour la préparation de l'hydrogène, voyez plus loin.

le courant, un peu d'eau dans la capsule, le mieux en lavant en même temps le verre de montre, et l'on observe si sur la surface des électrodes, ayant jusqu'ici conservé leur poli et maintenant en contact avec l'électrolyte, il se produit une nouvelle séparation de cuivre ; s'il en est ainsi, il faut continuer l'électrolyse et renouveler l'essai. Dès que le métal est complètement précipité, on interrompt le courant en enlevant l'anode (voy. p. 217), on décante immédiatement l'acide surnageant le métal, on lave plusieurs fois rapidement avec de l'eau jusqu'à disparition de toute réaction acide, on lave ensuite deux fois avec de l'alcool absolu et une fois avec de l'éther, et l'on place la capsule dans un bain d'air préalablement chauffé à 90°, duquel on le transporte au bout de quelques minutes dans l'exsiccateur à acide sulfurique.

Le métal ainsi précipité doit offrir une belle couleur rouge et une surface lisse, et il doit en outre adhérer solidement à la paroi de la capsule. Si l'on continue pendant longtemps sans utilité l'électrolyse de la solution sulfurique, la surface du métal devient noire par suite de la formation de sulfure.

On élimine le métal de la capsule en le dissolvant dans de l'acide azotique exempt de chlore.

Dosage volumétrique de l'argent. — Ce dosage peut être effectué d'après les indications données à la page 112, suivant la méthode au sulfocyanure.

Dosage volumétrique du cuivre. — On évapore le filtratum provenant de la séparation du chlorure d'argent, en évaporant plusieurs fois le résidu avec de l'acide azotique on élimine complètement l'acide chlorhydrique et dans la solution aqueuse du résidu on dose le cuivre d'après la méthode au sulfocyanure (voy. p. 115).

2. — Cuivre et zinc.

(Laiton, tombac, monnaies anciennes, etc.)

Marche de l'analyse. — On dissout dans l'acide azotique, on transforme les azotates en chlorures et on travaille d'après l'une des méthodes suivantes.

1. Le cuivre est précipité par l'hydrogène sulfuré et pesé sous forme de sulfure cuivreux. Du filtratum, on sépare le zinc par le carbonate de sodium et l'on pèse sous forme d'oxyde de zinc le carbonate basique de zinc obtenu.

2. Après la précipitation du cuivre à l'état de sulfocyanure cuivreux,

on pèse ce dernier sous forme de sulfure cuivreux. Dans le liquide filtré, on précipite le zinc par l'hydrogène sulfuré et on le dose sous forme de sulfure.

3. On dissout dans l'acide azotique, on transforme les azotates en sulfates, on précipite d'abord le cuivre par électrolyse en solution acide, ensuite le zinc en solution alcaline.

Dissolution et préparation préliminaire. — Environ 1 gramme de l'alliage est dissous à une douce chaleur dans une capsule couverte d'un verre de montre avec de l'acide azotique (de la façon décrite à la page 222). Cela fait, on lave le verre de montre en faisant tomber l'eau de lavage dans la capsule, on évapore le contenu de celle-ci à siccité et par plusieurs évaporations avec de l'acide chlorhydrique on expulse l'acide azotique (voy. p. 225). Le résidu est dissous *avec aussi peu d'acide chlorhydrique que possible*, comme il a été également expliqué.

Première méthode. Séparation du cuivre d'avec le zinc au moyen de l'hydrogène sulfuré. — Le cuivre et le zinc ne peuvent être séparés complètement et en *une seule* opération à l'aide de l'hydrogène sulfuré, que si la solution *fortement* acide est traitée par le gaz à la température d'ébullition et si le précipité est lavé avec de l'eau fortement acidulée. La solution doit contenir par centimètre cube environ 5 milligrammes de laiton et être mélangée avec à peu près $\frac{1}{5}$ de son volume d'acide chlorhydrique (à 1,12 de densité). On étend donc le contenu de la capsule, versé dans un gobelet de verre, à 250 centimètres cubes environ, on ajoute 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on agite et on chauffe presque jusqu'à l'ébullition. Maintenant, on précipite par l'hydrogène sulfuré comme il est dit à la page 225, mais en maintenant la solution en ébullition continue, et on y laisse ensuite passer le gaz jusqu'à ce qu'elle se soit refroidie. Lorsqu'on s'est assuré de la précipitation complète, on filtre le précipité en procédant comme il a été dit à la page 226, mais on le lave avec de l'acide chlorhydrique chaud de densité 1,05, jusqu'à ce qu'un échantillon du filtratum se volatilise sans résidu, et ensuite avec de l'eau pure jusqu'à disparition de la réaction du chlore. Le filtratum est recueilli dans une capsule en porcelaine.

Dosage du cuivre à l'état de sulfure cuivreux. — Voyez p. 226¹.

¹ Si l'on ne prenait pas les précautions indiquées, du zinc serait immédiatement précipité; en outre, lors du lavage à l'eau pure, il se formerait aussi sur le filtre, par suite de la dilution ainsi produite, du sulfure de zinc. En pareil cas, le traitement par l'hydrogène sulfuré doit être répété, et à cet effet, on fait tomber dans une capsule le contenu du filtre aussi complètement que possible à l'aide de la fiole

Précipitation du zinc à l'état de carbonate basique. — Le filtratum contenant le zinc est évaporé au bain-marie, afin d'expulser l'acide libre ou l'hydrogène sulfuré dissous, le résidu obtenu après la volatilisation de l'acide en excès est dissous à 150 centimètres cubes environ avec de l'eau chaude, après addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et la capsule est recouverte avec un verre de montre. Le contenu de celle-ci est maintenant mélangé avec précaution à 50° environ, en agitant, avec une solution de carbonate de sodium, jusqu'à ce qu'on ne remarque plus de dégagement d'acide carbonique et tant qu'il se forme un précipité. Maintenant, à l'aide de la fiole à jet, on lave le verre de montre placé sur la capsule en faisant tomber l'eau de lavage dans celle-ci, puis on ajoute à la solution un excès de carbonate de sodium, on couvre de nouveau et l'on chauffe à l'ébullition. Lorsque celle-ci a duré un quart de minute environ, on filtre le carbonate basique précipité sur un filtre sans plis et on le lave à l'eau pure, jusqu'à ce que le filtratum ne présente plus de réaction alcaline ¹.

Transformation du carbonate basique en oxyde de zinc. — A l'aide de la fiole à jet, on fait tomber le précipité encore humide dans un creuset de porcelaine, on dissout ce qui reste sur le filtre avec de l'acide azotique étendu chaud, en recueillant la solution dans un deuxième creuset ² et l'on évapore à sec au bain-marie le contenu des deux creusets. Il est convenable de chauffer le creuset contenant l'azotate de zinc sur la tour de FINKENER d'abord doucement, puis plus fortement, et ensuite au rouge sur le brûleur à un trou. On peut, après l'évaporation de l'eau, chauffer directement au rouge le carbonate, que l'on a fait tomber dans l'autre creuset.

à jet et on évapore à siccité (voy. p. 36). Le faible reste qui se trouve sur le filtre est desséché, calciné, le résidu de la calcination est mis dans la capsule, puis le tout est dissous dans l'eau régale (voy. p. 222), l'acide azotique est éliminé, comme il est dit plus haut, par plusieurs évaporations avec de l'acide chlorhydrique et la précipitation est effectuée à nouveau.

¹ Ce qui est dit à la page 232, note 1, convient pour le cas de la présence d'acide sulfurique.

L'ébullition est nécessaire parce que, autrement, de petites quantités de zinc resteraient en dissolution, mais elle ne doit pas être prolongée trop longtemps, parce qu'alors il se formerait (par une réaction rétrograde) du chlorure de zinc basique.

Avec la méthode de travail décrite, on ne peut pas découvrir de zinc dans le filtratum. Si on ne la suit pas, on concentre fortement ce dernier et on le mélange dans le gobelet de verre avec du sulfure d'ammonium. S'il se produit un précipité de sulfure de zinc, on le traite comme il est indiqué à la page 231.

² L'élimination du filtre (voy. p. 40) est nécessaire, parce que par l'action du charbon du filtre sur le précipité il se forme du zinc, qui à une haute température se volatiliserait.

L'oxyde de zinc obtenu, qui est jaune à chaud et blanc tirant sur le jaune à froid, est pesé dans le creuset couvert.

Deuxième méthode. Séparation du cuivre d'avec le zinc à l'aide du sulfocyanure de potassium. — La solution *légèrement acide* des deux métaux, qui se trouve dans un gobelet de verre (*elle ne doit pas contenir d'acide azotique*), est mélangée avec une solution aqueuse saturée d'acide sulfureux et le mélange est chauffé *doucement* pendant dix minutes environ. Maintenant, on ajoute goutte à goutte une solution de sulfocyanure de potassium tant qu'il se produit un précipité blanc de sulfocyanure cuivreux¹, on filtre après cinq à six heures de repos et on lave à l'eau froide, jusqu'à ce que le filtratum ne réagisse plus avec l'azotate d'argent.

Transformation du sulfocyanure cuivreux en sulfure cuivreux. — On brûle le filtre dans le creuset de Rose, après y avoir mis la majeure partie du sulfocyanure, on ajoute le reste du précipité, on calcine également ce dernier, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'odeur d'acide sulfureux, après refroidissement on saupoudre avec un peu de soufre et on transforme le tout en sulfure cuivreux par chauffage dans un courant d'hydrogène, en procédant comme il est dit à la page 226.

Le filtratum contenant le zinc est évaporé au bain-marie avec un peu d'acide sulfurique étendu, afin de détruire l'acide sulfocyanhydrique et éliminer l'acide chlorhydrique, opération qui doit être effectuée sous une hotte tirant bien, à cause du dégagement des vapeurs d'acide cyanhydrique. Lorsqu'on a atteint la consistance de l'acide sulfurique, on reprend avec de l'eau chaude et on verse la solution dans un gobelet de verre de 3/4 de litre environ de capacité, en lavant à l'aide de la fiole à jet.

Précipitation et dosage du zinc sous forme de sulfure. — Dans le gobelet de verre, le liquide est étendu à environ 200 centimètres cubes et neutralisé à froid avec du carbonate de sodium, jusqu'à ce qu'il se produise un précipité persistant. On ajoute ensuite 2 centimètres cubes d'acide sulfurique normal (voy. p. 56), on étend avec de l'eau à 400 centimètres cubes environ, on chauffe à 70°, on retire la flamme et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, en étendant pendant ce temps peu à peu avec de l'eau à 500 centimètres cubes. Lorsque le précipité s'est bien déposé, on le filtre sur un filtre préalablement humecté avec une solution de sulfate d'ammonium, on le lave avec

¹ On évite autant que possible un excès, parce que le sulfocyanure cuivreux est un peu soluble dans un excès de sulfocyanure de potassium.

de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, à laquelle on a ajouté une trace de sulfate d'ammonium (voy. p. 35, deuxième alinéa), on le dessèche et sur le brûleur on chauffe le précipité additionné de fleur de soufre dans le creuset de Rose au milieu du courant d'hydrogène, en procédant exactement comme il a été dit pour le sulfure cuivreux. On obtient du sulfure de zinc, ZnS , avec lequel on calcule le zinc¹.

Troisième méthode. Séparation du cuivre et du zinc par électrolyse.

— La solution azotique des deux métaux, préalablement additionnée d'acide sulfurique, est évaporée comme il a été dit à la page 222, le cuivre est précipité par électrolyse après addition d'acide azotique et ensuite pesé comme il a été expliqué.

Dosage électrolytique du zinc. — La solution contenant le zinc, séparée par décantation du cuivre précipité électrolytiquement, est évaporée au bain-marie jusqu'à expulsion complète de l'acide azotique libre. La solution, dont le volume s'élève tout au plus à 25 centimètres cubes, est ensuite neutralisée avec soin avec de l'hydroxyde de potassium et elle est versée dans une capsule de platine, qui a été préalablement cuivrée² et dans laquelle se trouve une solution aqueuse de 4 grammes d'oxalate de potassium et 3 grammes de sulfate de potassium. L'oxalate double de zinc est ensuite décomposé à 50-60° avec une densité de courant de $ND_{100} = 0,5 - 1$ ampère, avec 4 volts environ de différence de potentiel entre les électrodes. La précipitation est terminée lorsqu'un essai de la solution n'est plus troublé à chaud par le ferrocyanure de potassium. Lorsqu'il en est ainsi, on nettoie rapidement le métal précipité en procédant comme on l'a dit précédemment

¹ Si l'on voulait, au lieu de procéder comme il vient d'être dit, précipiter le zinc en solution ammoniacale à l'aide du sulfure d'ammonium, on obtiendrait un précipité visqueux, se déposant et filtrant mal et passant facilement à l'état colloïdal. Le sulfure de zinc précipité en solution acide est blanc de neige, il se dépose complètement par le repos et il se laisse bien filtrer et laver. Si la solution à précipiter est trop acide, il se forme sur la paroi du vase des pellicules minces offrant les couleurs de l'arc-en-ciel, qui souvent sont difficile à détacher.

Le liquide séparé par filtration du sulfocyanure cuivreux contient de l'acide sulfurique, qui s'est formé par oxydation de l'acide sulfureux ajouté. Si l'on précipite une pareille dissolution avec du carbonate de sodium, il y a toujours mélange avec le précipité du sulfate de zinc basique, qui n'est pas décomposé par le chauffage au rouge. Pour déterminer en pareil cas la quantité du zinc, on mélange le résidu avec une assez grande quantité de soufre et en le chauffant au rouge dans le courant d'hydrogène on le transforme en sulfure de zinc.

La méthode de précipitation décrite plus haut doit par suite être préférée.

² Cela est nécessaire, parce que le zinc précipité directement sur le platine est difficile à redissoudre complètement. Le cuivrage est effectué par électrolyse d'une solution de sulfate cuprique. Ici, on peut se servir directement du creuset qui a été employé pour le dosage du cuivre.

(voy. p. 223) et on dessèche le creuset (après volatilisation de l'éther à l'air) dans l'exsiccateur (et non au bain d'air)¹.

3. — Cuivre, zinc, nickel.

(*Nouvel argent, argentan, packfong, cuivre blanc, maillechort*².)

Marche de l'analyse. — On dissout dans l'acide azotique et on précipite le cuivre en solution chlorhydrique par l'hydrogène sulfuré. Le filtratum est évaporé avec de l'acide sulfurique et, après addition d'acide acétique, le zinc est également séparé par l'hydrogène sulfuré. La solution provenant de cette séparation est mélangée avec du brome, en présence d'hydroxyde de sodium. Il se sépare un mélange d'oxydes supérieurs du nickel, qui après filtration est transformé en nickel métallique par chauffage au rouge dans un courant d'hydrogène. On peut aussi dissoudre d'abord le mélange et précipiter ensuite le nickel électrolytiquement.

Le cuivre est pesé à l'état de sulfure cuivreux, le zinc à l'état de sulfure et le nickel à l'état métallique³.

Dissolution et préparation préliminaire. — Ces opérations sont effectuées comme il a été expliqué dans l'exemple 2.

Séparation du cuivre d'avec le zinc et le nickel. — On opère exactement comme il a été indiqué à propos de la première méthode, à la page 229, pour peser ensuite le sulfure cuivreux.

Séparation du zinc d'avec le nickel. — La solution contenant le zinc et le nickel est évaporée dans une capsule à un petit volume et mélangée dans un gobelet de verre avec du carbonate de sodium jusqu'à formation d'un précipité persistant ; elle est ensuite additionnée de 2 centimètres cubes d'acide sulfurique normal et de 20-25 centimètres cubes d'acide acétique à 30 p. 100, et le tout est étendu à 400 centimètres cubes. Maintenant, le zinc est précipité par l'hydrogène sulfuré, d'après les indications données dans l'exemple 2, et le précipité est filtré. Cependant, on ne lave pas d'abord ce dernier avec du sulfate d'ammonium, mais avec de l'eau contenant du sulfate de potassium,

¹ Pour le nettoyage, on dissout d'abord le zinc par l'acide chlorhydrique et on lave avec soin avec de l'eau ; on élimine ensuite le cuivre par dissolution avec de l'acide azotique.

² Dans certaines circonstances, on a à s'occuper du plomb et de l'étain, dont le dosage et la séparation sont indiqués dans les exemples 5 et 6.

³ Une méthode pour séparer l'un de l'autre le zinc et le nickel par traitement des sulfocyanures au moyen de l'alcool amylique sera décrite dans le Chapitre VI (C. Cobalt et nickel).

jusqu'à ce que tout le nickel soit éliminé¹, et on déplace ensuite le sulfate potassique en lavant avec de l'eau contenant du sulfate d'ammonium, jusqu'à ce que le filtratum se volatilise sans résidu sur la lame de platine. Toutefois, ce second filtratum n'est pas ajouté à la quantité principale, mais il est rejeté plus tard. Le dosage du zinc a lieu sous forme de sulfure, de la façon décrite précédemment².

Précipitation du nickel sous forme de sesquioxyde et dosage à l'état métallique par électrolyse. — Le filtratum nickelifère se trouvant dans une capsule est évaporé jusqu'à élimination de la majeure partie de l'acide. Maintenant, on ajoute 10-15 grammes d'acétate de sodium et, en chauffant au bain-marie, on mélange avec une quantité d'eau bouillante telle que l'on obtienne une solution aussi concentrée que possible. Une solution aqueuse fraîchement préparée d'hydroxyde de sodium très pur est maintenant ajoutée au mélange placé sur le bain-marie en ébullition, jusqu'à ce que le liquide surnageant l'hydroxyde de nickel précipité offre une réaction alcaline (au papier de tournesol³).

Maintenant, on mélange avec de l'eau de brome, jusqu'à ce que le précipité offre une coloration jaune foncé (le liquide doit conserver la réaction alcaline) et l'on continue de chauffer au bain-marie, jusqu'à ce qu'il se soit bien déposé.

On filtre ensuite sur un filtre lisse et on lave à l'eau bouillante jusqu'à disparition de la réaction alcaline, mais on laisse sans y toucher la portion du précipité adhérent à la paroi de la capsule⁴. A l'aide de la fiole à jet, on fait maintenant retomber le précipité du filtre dans la capsule et on dissout la portion adhérente à celle-ci au moyen d'acide chlorhydrique chaud projeté goutte à goutte et en ajoutant de l'acide sulfureux, de façon que finalement tout le précipité se trouve en dissolution dans la capsule. Maintenant, on évapore le liquide à siccité au bain-marie, on ajoute 5 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu, on évapore de nouveau jusqu'à consistance d'acide sulfurique et le résidu refroidi est redissous dans aussi peu d'eau chaude que possible.

¹ On opère ainsi, parce que, lors de la précipitation du nickel par NaOH et Br, dont il sera question plus loin, des sels ammoniacaux ne doivent pas être présents.

² La séparation du zinc d'avec le nickel est rarement complète en une seule opération. On recommence la précipitation en procédant comme il a été indiqué dans la note de la page 229.

³ Si l'on ne précipite qu'avec NaOH, l'hydroxyde de nickel, Ni(OH)₂, se sépare il est vrai complètement, mais il est difficile à filtrer et à laver. Il contient en outre de grandes quantités de sodium.

⁴ La composition du précipité correspond à peu près à la formule 2Ni²O³, NiO.

Précipitation électrolytique du nickel.

a) *D'une solution d'oxalate de nickel et d'ammonium.* — Dans une capsule à électrolyse, on dissout 8 grammes d'oxalate d'ammonium dans aussi peu d'eau que possible; à cette dissolution, on ajoute la solution de nickel soigneusement neutralisée avec de l'ammoniaque, on étend à environ 80 centimètres cubes et, en chauffant la dissolution à 50° environ, on électrolyse avec une densité de courant $ND_{100} = 1$ ampère et 3,5 volts de différence de potentiel entre les électrodes. Pour reconnaître la fin de la précipitation, on prélève à l'aide d'un tube capillaire une quantité extrêmement petite de la dissolution et on la laisse couler dans du sulfure d'ammonium ou du sulfocarbonate de potassium. S'il se produit une coloration noire, l'électrolyse doit être continuée. Le traitement du métal séparé a lieu comme il a été dit pour le cuivre.

b) *D'une solution ammoniacale de sulfate de nickel et d'ammonium.* — On mélange la solution de nickel avec une solution aqueuse concentrée de 4,5-6 grammes de sulfate d'ammonium, on ajoute environ 40 centimètres cubes d'ammoniaque (poûds spécifique 0,96), on étend à 80 centimètres cubes environ et on électrolyse, sans chauffer, avec une densité de courant $ND_{100} = 0,5-0,7$ amp. et environ 3 volts de différence de potentiel entre les électrodes.

Transformation du peroxyde de nickel en métal par chauffage dans un courant d'hydrogène. — L'oxyde supérieur du nickel obtenu comme il a été dit est recueilli entièrement sur le filtre et, après lavage à l'eau chaude, il est desséché au bain d'air. Dans un creuset en platine pesé, on brûle ensuite le filtre seul, on ajoute la masse principale du précipité et, en chauffant aussi fortement que possible dans un courant d'hydrogène pur et sec¹, on transforme le tout à l'état métallique, ce qui dans certaines circonstances, exige un chauffage au rouge de plusieurs heures. Afin d'éliminer l'alcali qui peut être présent², on chauffe le contenu du creuset avec de l'eau pure jusqu'à ce que la réaction alcaline ait disparu. Pour cela, on décante de temps en temps le liquide sur un petit filtre, en laissant autant que possible le métal dans le creuset. Finalement, on retourne le filtre lavé dans le creuset, on des-

¹ L'hydrogène est dégagé avec du zinc platiné (métal non laminé), en morceaux de la grosseur d'une noix et de l'acide sulfurique dilué (1 : 5); on fait passer le gaz sur de l'iode afin de le dépouiller d'hydrogène arsénié, puis dans une lessive de potasse concentrée (afin d'éliminer les acides volatils) et il est finalement desséché au moyen d'acide phosphorique.

² Voyez la note 3 de la page 234.

sèche le contenu de ce dernier au bain-marie, on brûle le filtre et on recommence la réduction dans le courant d'hydrogène jusqu'à constance de poids.

Dosage volumétrique du cuivre (voy. p. 115).

Dosage volumétrique du zinc (voy. p. 122).

4. — **Plomb, cuivre et zinc** ¹.

(*Chrysocale, or de Manille*).

Marche de l'analyse. — De la solution azotique de l'alliage, le plomb est précipité à l'état de sulfate par évaporation avec de l'acide sulfurique ; dans le liquide filtré, le cuivre et le zinc sont séparés et dosés comme dans l'exemple 2.

Le plomb est pesé à l'état de sulfate.

Dissolution. — L'alliage est traité dans une capsule par de l'acide azotique pur dilué, jusqu'à dissolution complète (voy. p. 222).

Séparation du plomb d'avec le cuivre et le zinc par l'acide sulfurique. — La solution azotique est d'abord additionnée d'acide sulfurique en excès, c'est-à-dire d'une quantité plus que suffisante pour transformer la totalité des métaux en sulfates (pour 1 gramme d'alliage, 7 à 8 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué — 1 : 5 — suffisent), elle est ensuite évaporée d'abord au bain-marie, puis sur la tour de FINKENER, jusqu'à ce qu'il commence à se dégager des vapeurs d'acide sulfurique. Le résidu refroidi est traité à chaud par aussi peu d'eau que possible, jusqu'à ce que la partie non dissoute paraisse d'un blanc pur, et la solution est refroidie, après quoi elle est mélangée à froid avec quelques gouttes d'alcool. Après un repos de douze heures, on filtre et on lave le précipité d'abord avec de l'eau contenant une trace d'alcool et d'acide sulfurique, jusqu'à élimination de la totalité du cuivre. On retire ensuite la capsule contenant le filtratum et on lave avec de l'alcool pur très étendu², jusqu'à ce que le liquide traversant le filtre n'ait plus de réaction acide, pour dessécher ensuite ce dernier. L'eau de lavage obtenue en dernier lieu est rejetée.

Dosage du plomb sous forme de sulfate. — Le précipité desséché est retiré du filtre aussi complètement que possible, le filtre est brûlé

¹ S'il y a de l'étain, ce qui est généralement le cas, on doit procéder d'après les indications données pour l'exemple 6.

² Ce lavage est nécessaire, parce que, sans cela, le filtre est facilement carbonisé lors de la dessiccation par l'acide sulfurique adhérent.

à part et le résidu de la calcination, qui contient du plomb métallique produit par réduction, est traité par une quantité extrêmement faible d'acide dilué. La solution obtenue est mélangée avec quelques gouttes d'acide sulfurique, elle est d'abord évaporée au bain-marie et ensuite chauffée sur la tour de FINKENER, jusqu'à expulsion de l'acide sulfurique libre. Après avoir ajouté la masse principale du précipité, on porte le tout au rouge sombre sur le brûleur et l'on pèse le sulfate de plomb blanc obtenu (PbSO_4).

Séparation et dosage du cuivre et du zinc. — Le liquide résultant de la filtration du sulfate de plomb est d'abord chauffé doucement au bain-marie jusqu'à élimination de la dernière trace d'alcool, et la séparation et le dosage du cuivre et du zinc sont effectués comme dans l'exemple 2.

5. — Cuivre et étain.

(*Bronze, métal à canons, métal des cloches, monnaies et ustensiles antiques, etc.*)

Si l'on traite un alliage d'étain par l'acide azotique, l'étain est oxyde (voy. p. 222). La nature de la combinaison d'étain qui prend naissance dépend des conditions de l'expérience.

Si l'on opère à chaud, l'étain se sépare presque complètement sous forme d'acide métastannique. Si l'on évapore le tout à siccité et si on traite le résidu par l'acide azotique étendu et l'eau, la solution est exempte d'étain. Mais si en faisant agir l'acide azotique sur le métal on évite tout échauffement, on peut faire entrer l'étain complètement en solution. Après que celle-ci a été fortement diluée avec de l'eau, l'étain peut également être précipité quantitativement à l'état d'acide stannique par une ébullition prolongée.

Marche de l'analyse. — Au moyen d'une des méthodes indiquées, on provoque la séparation de l'étain. Après filtration du précipité, on sépare le cuivre de la solution par l'hydrogène sulfuré ou le sulfocyanure de potassium ou par électrolyse.

Le bioxyde d'étain hydraté séparé ne peut pas être complètement dépouillé de cuivre par lavage. Il est calciné et fondu avec un mélange de carbonate de sodium et de soufre. La masse fondue refroidie est traitée par l'eau et le résidu formé de sulfure cuprique est séparé par filtration.

De la solution du sulfostannate de sodium, on sépare l'étain à l'état de bisulfure en ajoutant un acide, on transforme le sulfure d'étain en bioxyde par calcination et on pèse ce dernier.

Le sulfure cuprique est traité par l'acide azotique et la solution est réunie au filtratum principal avant que ce dernier ait été soumis au traitement mentionné précédemment, ou bien on transforme par calcination le sulfure cuprique en oxyde cuprique et on pèse celui-ci.

Séparation de l'étain. Première méthode. — Dans une capsule couverte, on arrose avec précaution l'alliage, divisé aussi finement que possible, avec de l'acide azotique pur à 1,3 de densité. Il en résulte une action très vive. Lorsque celle-ci a cessé, on chauffe jusqu'à disparition complète des particules métalliques, ce qui souvent nécessite l'ébullition, qui doit être conduite avec beaucoup de précaution. On évapore ensuite à siccité au bain-marie, on humecte le résidu avec de l'acide azotique, on ajoute un peu d'eau, on chauffe dans la capsule couverte pendant une heure environ et l'on étend encore avec de l'eau. Maintenant, on filtre l'acide stannique séparé et on lave avec de l'eau contenant de l'azotate d'ammonium.

Deuxième méthode. — L'alliage divisé aussi finement que possible est placé dans un grand gobelet de verre d'un litre de capacité environ, de façon qu'en inclinant ce dernier il reste adhérent sur le point le plus élevé du fond. On plonge ensuite le vase en position inclinée dans de l'eau très froide et sur le point le plus bas du fond du gobelet on verse de l'acide azotique (densité 1,5) sans que, provisoirement, il soit mis en contact avec le métal. Après avoir placé un verre de montre sur le gobelet de verre, on met l'acide en contact avec le métal en inclinant le vase, tout en continuant à refroidir. La dissolution se fait alors en donnant lieu à une vive réaction. Maintenant, on étend avec 600-700 centimètres cubes d'eau chaude et l'on fait bouillir le tout pendant une heure environ dans le gobelet couvert. Après dépôt et refroidissement, le précipité est lavé comme il est dit plus haut.

Désagrégation du bioxyde d'étain avec du carbonate de sodium et du soufre, en vue de la séparation de l'étain d'avec le cuivre. — L'acide stannique obtenu par l'une ou l'autre des méthodes précédentes est desséché sur le filtre et ensuite détaché autant que possible de ce dernier. On brûle le filtre à part avec le reste du précipité y adhérent, on traite le résidu par quelques gouttes d'acide azotique en chauffant au bain-marie, afin d'oxyder l'étain produit par réduction, après l'évaporation de l'acide, on ajoute la masse principale du précipité et l'on chauffe au rouge clair de façon ininterrompue le creuset étant couvert.

Pour séparer l'étain d'avec le cuivre, on mélange avec soin le con-

tenu du creuset refroidi avec six fois son poids d'un mélange à parties égales de soufre et de carbonate de sodium anhydre. Dans ce but, le creuset est posé sur une feuille de papier glacé, le mélange y est ajouté, puis le contenu du creuset est bien brassé avec une baguette de verre courte à bouts arrondis et ce qui a pu rester adhérent à celle-ci est rejeté dans le creuset à l'aide d'un pinceau. Maintenant, on fond le tout dans un creuset de porcelaine couvert, d'abord à une très douce chaleur, jusqu'à élimination du soufre en excès par combustion, et on élève ensuite la température sans ôter le couvercle. Après que le creuset couvert s'est complètement refroidi, on le place dans une capsule en porcelaine profonde, on verse de l'eau dans le creuset, on couvre le tout avec un verre de montre et l'on chauffe au bain-marie, jusqu'à ce qu'on ait obtenu une solution jaune limpide de sulfostannate de sodium (et de polysulfure de sodium), dans laquelle flotte du sulfure cuprique noir. Maintenant, on retire le creuset de la capsule, on filtre le sulfure, on lave avec de l'eau contenant de l'hydrogène sulfuré, on dessèche, on calcine le filtre à l'air avec son contenu dans un petit creuset en porcelaine, on dissout le résidu dans l'acide azotique et l'on réunit la solution au filtratum primitif contenant la majeure partie du cuivre.

Précipitation de l'étain de la solution du sulfosel sous forme de bisulfure d'étain. — Le filtratum obtenu après l'élimination du cuivre est étendu dans un gobelet de verre avec de l'eau jusqu'à 300 centimètres cubes environ et mélangé, en agitant avec précaution, avec de l'acide acétique, jusqu'à ce qu'il ne se sépare que du soufre coloré en jaune clair. On couvre ensuite avec un verre de montre et l'on ajoute de l'acide sulfurique dilué jusqu'à réaction acide, ce qui produit la précipitation du sulfure stannique¹. Maintenant, on chasse l'hydrogène sulfuré dissous dans le liquide au moyen d'un courant d'acide carbonique², et on laisse le précipité se déposer complètement. On filtre ce dernier, on le lave avec de l'eau, à laquelle on a ajouté un peu d'acétate d'ammonium et d'acide acétique libre, en continuant le lavage jusqu'à ce que quelques gouttes chauffées sur une lame de platine se volatilisent sans résidu, et l'on dessèche.

Transformation du sulfure stannique en bioxyde d'étain. — Le sul-

¹ La couleur du sulfure fraîchement précipité de cette façon rappelle souvent celle du sulfure d'antimoine. Après le dépôt, elle paraît cependant jaune pur.

² Cela est nécessaire, parce que le sulfure stannique est un peu soluble dans l'eau contenant de l'hydrogène sulfuré.

fure desséché est enlevé du filtre aussi complètement que possible. Le filtre est brûlé séparément, le résidu est traité par l'acide azotique (voy. plus haut) et ensuite ajouté à la masse principale du sulfure. Maintenant, on chauffe d'abord doucement pendant quelque temps dans le creuset couvert¹, ensuite sans le couvercle, après avoir placé sur le bord du creuset une lame étroite de platine (voy. p. 39), en continuant jusqu'à ce qu'on ne sente plus une forte odeur d'acide sulfureux², et finalement on chauffe fortement jusqu'au rouge clair. Après la pesée on met dans le creuset un petit morceau de carbonate d'ammonium, on couvre, on chauffe d'abord doucement et à la fin fortement avec accès de l'air³. Si après cela on constate une perte de poids, on recommence l'opération jusqu'à poids constant.

Dosage indirect de l'étain. — Le bioxyde d'étain cuprifère obtenu après la calcination est d'abord pesé et ensuite désagrégé comme il a été dit. Le sulfure cuprique séparé par filtration est desséché et calciné au contact de l'air dans un petit creuset de porcelaine. Il se transforme alors en un mélange de Cu^2S et CuO , dont le poids (les deux combinaisons présentent la même teneur en cuivre) est retranché de celui de l'acide stannique. La quantité de cuivre calculée avec ce poids doit être ajoutée à la quantité principale. Le poids réel du bioxyde d'étain est donné par la différence.

Dosage du cuivre. — Le filtratum cuprifère est dépouillé d'acide azotique d'après les indications données à la page 225 et le cuivre est dosé sous forme de sulfure (voy. p. 226) ou à l'état métallique (voy. 227)⁴.

6. — Étain et plomb.

(Soudure tendre, étain du commerce.)

La dissolution de l'alliage et la séparation de l'étain peuvent être effectuées d'après les deux méthodes décrites dans l'exemple précédent.

¹ On couvre le creuset, parce que le sulfure stannique décrépite souvent lorsqu'on le chauffe, ce qui peut donner facilement lieu à des pertes.

² Si l'on chauffe fortement avant que la majeure partie de SO^2 ait été expulsée, le sulfure se volatilise et brûle au contact de l'air en dégageant une fumée blanche de bioxyde d'étain.

³ Lors du grillage, il peut se former un peu d'acide sulfurique, qui ne peut pas être éliminé par simple calcination. Il est transformé par le carbonate d'ammonium en sulfate d'ammonium — plus facile à éliminer.

⁴ Les petites quantités de *fer* et de *zinc* qui se rencontrent dans de pareils alliages se retrouvent dans le filtratum du cuivre. Leur dosage est décrit à la page 242.

Si l'on se sert de la première méthode, il faut cependant ne pas oublier que l'azotate de plomb est assez difficilement soluble et que, par suite, lors du traitement par l'acide azotique et l'eau du bioxyde d'étain séparé, on doit employer un peu plus d'eau que lors de la séparation du cuivre.

Du filtratum, on élimine l'acide azotique en excès par évaporation au bain-marie, on dissout le résidu dans un peu d'eau chaude, on ajoute la quantité suffisante d'acide sulfurique, on évapore de nouveau et l'on procède à la séparation et au dosage du plomb sous forme de sulfate comme il a été dit à la page 236¹.

Le bioxyde d'étain contient généralement du plomb. Celui-ci est séparé à l'état de sulfure par fusion avec du carbonate de sodium et du soufre, suivant les indications données précédemment et le sulfure est lavé avec de l'eau contenant de l'hydrogène sulfuré. Il est transformé en sulfate de plomb exactement comme il est dit à la page 250.

L'étain est ensuite séparé de la dissolution du sulfosel et dosé sous forme de bioxyde, ou bien on détermine sa quantité avec le poids du bioxyde d'étain plombifère, en en retranchant l'oxyde de plomb trouvé dans ce dernier. (Dans ce cas, le sulfate trouvé doit être calculé à l'état d'oxyde.)

7. — Cuivre, étain, plomb, zinc, fer.

Dans les alliages qui se composent de ces métaux, c'est le cuivre et l'étain qui prédominent, comme dans un grand nombre de bronzes modernes, ou bien c'est le cuivre et le zinc, comme dans certaines espèces de laitons, etc.

On traite l'alliage par l'acide azotique, on sépare le bioxyde d'étain, on dessèche et on fond, après calcination, avec du carbonate de sodium et du soufre. La séparation du sulfure stannique et sa transformation en bioxyde d'étain sont effectuées comme il a été indiqué à la page 238².

Le résidu des sulfures restant après la lixiviation de la masse fondue

¹ Il existe fréquemment de petites quantités de cuivre et de fer. Du filtratum du sulfate de plomb, le cuivre peut alors être séparé par l'hydrogène sulfuré et dosé comme il est dit à la page 240. Le fer est précipité dans le filtratum du précipité produit par l'hydrogène sulfuré (voy. p. 268).

² En présence du fer, la solution de sulfostannate de sodium est souvent colorée en vert noirâtre, par suite de la formation d'une combinaison soluble de sulfure de sodium. On ajoute alors un peu de chlorure d'ammonium et l'on chauffe. La combinaison est ainsi décomposée et du sulfure de fer séparé, après quoi la solution, maintenant jaune et limpide, est filtrée.

est traité par l'acide azotique, comme il est indiqué à la page 250 et l'acide azotique est évaporé aussi complètement que possible. La solution qui reste (laquelle peut contenir un peu de sulfate de plomb précipité) est réunie au filtratum préalablement évaporé de l'acide stannique, filtratum renfermant la majeure partie des autres métaux.

Pour séparer le plomb et le doser à l'état de sulfate, on procède comme il est indiqué à la page 236. Le cuivre est précipité par l'hydrogène sulfuré et dosé sous forme de Cu^2S .

Séparation du fer et du zinc. Dosage du fer sous forme d'oxyde ferrique, du zinc sous forme de sulfure. — Si, comme ici, il y a de petites quantités de fer, de la solution, qui doit contenir un sel ferrique, on précipite par l'ammoniaque de l'hydroxyde ferrique. Celui-ci contient du zinc. On le dissout dans l'acide sulfurique et l'on recommence la précipitation. Le précipité, maintenant exempt de zinc, est transformé par calcination en oxyde ferrique. Des liquides filtrés réunis, le zinc est précipité par l'hydrogène sulfuré¹.

La solution fournie par la filtration du sulfure de cuivre est, dans ce but, concentrée à 100 centimètres cubes environ et ensuite mélangée sur le bain-marie bouillant avec quelques grains de chlorate de potassium solide. Lorsque la coloration jaune est apparue (voy. p. 107), on enlève le verre de montre et l'on évapore jusqu'à consistance d'acide sulfurique.

On étend de nouveau avec de l'eau chaude à 100 centimètres cubes environ, on chauffe à l'ébullition et on mélange avec un fort excès d'ammoniaque. L'hydroxyde ferrique brunâtre contenant du zinc, qui se précipite, est séparé par filtration du liquide bouillant, il est lavé à l'eau chaude et dissous dans de l'acide sulfurique étendu chaud. La précipitation par l'ammoniaque doit maintenant être recommencée. L'hydroxyde ferrique exempt de zinc ainsi obtenu est chauffé avec le filtre dans un petit creuset de porcelaine, d'abord doucement, jusqu'à combustion du charbon; il est ensuite chauffé au rouge pendant dix minutes sur le brûleur à un trou dans le creuset ouvert et finalement l'oxyde ferrique est pesé dans le creuset couvert (voy. 268).

Les liquides filtrés zincifères réunis sont neutralisés, en employant

¹ En présence de grandes quantités de fer, on procède à la séparation du zinc et du fer d'après les indications qui seront données ultérieurement.

Si l'alliage contient du nickel, celui-ci reste avec le zinc, lorsqu'on suit la méthode de travail décrite plus haut. Les deux métaux sont séparés d'après les indications données à la page 233, mais le filtratum nickelifère du sulfure de zinc, avant d'être précipité par l'eau de brome, est bouilli avec de la lessive de soude, jusqu'à disparition de l'odeur d'ammoniac.

le tournesol comme indicateur, avec de l'acide sulfurique dilué et évaporés à un volume de 150 centimètres cubes environ. On verse ensuite dans un gobelet de verre, en lavant à l'aide de la fiole à jet, on mélange avec 2 centimètres cubes d'acide sulfurique normal et l'on précipite le zinc par l'hydrogène sulfuré, pour le peser ultérieurement à l'état de ZnS.

Séparation électrolytique du cuivre d'avec le zinc et le fer. — Le cuivre est précipité de la solution sulfurique mélangée avec un peu d'acide azotique, de la solution décantée après l'électrolyse on chasse l'acide azotique par évaporation et on sépare et dose le zinc et le fer comme il a été indiqué précédemment.

8. — **Étain, plomb, bismuth, cadmium.**

(*Alliage de Wood.*)

La *séparation de l'étain d'avec les autres métaux* ne peut pas dans ce cas être effectuée par l'acide azotique, parce que l'acide stannique entraîne toujours avec lui du bismuth.

Marche de l'analyse. — On traite l'alliage par l'eau régale, on neutralise par l'ammoniaque et l'on ajoute du polysulfure d'ammonium. L'étain se dissout sous forme de sulfosel, les sulfures du plomb, du bismuth et du cadmium restent.

Avec ces derniers, il se trouve encore toujours de l'étain; c'est pour cela qu'on les décompose par l'acide chlorhydrique bouillant, après quoi l'on recommence le traitement par l'ammoniaque et le polysulfure d'ammonium.

Des liquides filtrés stannifères réunis, on précipite l'étain à l'état de sulfure, en ajoutant un acide, et l'on transforme le sulfure en oxyde stannique.

Les sulfures du plomb, du bismuth et du cadmium sont dissous dans l'acide chlorhydrique, le plomb est séparé à l'état de sulfate et du filtratum le bismuth est précipité sous forme d'oxychlorure. La solution qui reste maintenant est traitée par l'hydrogène sulfuré, afin de séparer le cadmium.

Le plomb est pesé à l'état de sulfate, le bismuth à l'état de métal ou de sulfure, le cadmium à l'état de sulfate.

Dissolution et préparation préliminaire. — Dans un grand ballon d'ERLENMEYER à large col, on oxyde d'abord l'alliage avec une extrême précaution, au moyen d'acide azotique à 1,3 de densité (voy. p. 238),

jusqu'à ce que toutes les particules métalliques aient disparu et que la vive réaction produite ait cessé. On ajoute ensuite à chaud goutte à goutte de l'acide chlorhydrique (densité 1,19), jusqu'à ce que tout l'étain soit entré en dissolution, et on étend alors avec de l'eau à 100 centimètres environ. Si pendant ce traitement il se séparait du chlorure de plomb sous forme cristalline, il n'y aurait pas lieu de s'en occuper.

Séparation de l'étain d'avec le plomb, le bismuth et le cadmium. — Le contenu du ballon est neutralisé avec de l'ammoniaque et ensuite mélangé, sur le bain-marie bouillant, avec une quantité de polysulfure d'ammonium concentré suffisante pour que le liquide surnageant finalement le précipité noir offre une couleur jaune et dégage une forte odeur de sulfure d'ammonium. Maintenant, on laisse digérer le tout sur le bain-marie bouillant, pendant deux ou trois heures, dans le ballon couvert avec un verre de montre, et ensuite on refroidit. On filtre la solution dans un gobelet de verre (en laissant autant que possible le précipité dans le ballon), on lave le filtre avec de l'eau contenant du sulfure d'ammonium et l'on met provisoirement de côté le filtratum contenant du sulfostannate d'ammonium.

Comme on ne peut pas de cette façon faire entrer en dissolution la totalité de l'étain présent, il faut recommencer l'opération. Dans ce but, on place le ballon, dans lequel est restée la majeure partie du précipité, sous l'entonnoir dont on vient de se servir, puis avec de l'acide chlorhydrique (à 1,12 de densité), ajouté goutte à goutte, on dissout la partie du précipité qui se trouve sur le filtre et on lave avec beaucoup de soin d'abord à l'acide chlorhydrique chaud et ensuite à l'eau bouillante. Maintenant, on couvre le ballon avec un verre de montre et on chauffe son contenu à l'ébullition. Si l'acide chlorhydrique ajouté ne suffisait pas pour dissoudre la totalité des sulfures, il faudrait, au contenu du ballon porté à l'ébullition, ajouter goutte à goutte de l'acide chlorhydrique à 1,19 de densité, jusqu'à ce que la dissolution soit devenue complète. Maintenant, on neutralise de nouveau par l'ammoniaque et on recommence le traitement par le sulfure d'ammonium décrit plus haut, ainsi que la filtration.

Précipitation et dosage de l'étain. — Des liquides filtrés réunis, on sépare l'étain sous forme de bisulfure, en procédant comme il a été dit à la page 239, afin de le doser sous forme de bioxyde.

Séparation du plomb d'avec le bismuth et le cadmium. — Les sul-

fures sont redissous, comme il a été dit, dans l'acide chlorhydrique, et le soufre et les fibres du filtre qui peuvent être présents sont séparés par filtration.

De la solution des chlorures, le plomb doit maintenant être séparé à l'état de sulfate. Dans ce but, la majeure partie de l'acide chlorhydrique doit être éliminée, parce que sans cela le plomb serait incomplètement précipité. Mais, d'un autre côté, il doit rester encore dans le mélange une certaine quantité d'acide chlorhydrique, parce que, s'il n'en était pas ainsi, il se séparerait avec le sulfate de plomb un sel basique de bismuth.

Pour cette raison, on procède comme il suit : Le liquide est évaporé au bain-marie jusqu'à expulsion de la majeure partie de l'acide chlorhydrique, opération pendant laquelle il se sépare du chlorure de plomb. L'évaporation ne doit toutefois être prolongée que jusqu'à ce que en ajoutant un peu d'eau, il ne se forme plus de précipité d'oxychlorure de bismuth, ce dont on s'assure de la manière suivante : Une petite fraction de la solution est déposée sur un verre de montre et mélangée avec quelques gouttes d'eau. Si l'addition de la première goutte suffit pour produire un précipité, l'évaporation a été poussée trop loin et il faut ajouter à la masse principale un peu d'acide chlorhydrique et l'essai doit être renouvelé. Mais s'il n'y a pas de précipitation, il peut encore y avoir trop d'acide chlorhydrique ; on continue alors l'évaporation et l'on répète l'expérience jusqu'à ce que la concentration exacte ait été atteinte. On fait retomber le contenu du verre de montre dans la solution principale avec de l'acide chlorhydrique.

Lorsque la solution offre la composition indiquée, on y ajoute de l'acide sulfurique dilué et, en l'agitant fréquemment, on l'abandonne à elle-même pendant quelque temps. On la mélange ensuite avec un peu d'alcool (voy. p. 236) et on filtre le sulfate de plomb. Dans ce cas, on lave avec de l'alcool étendu, additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, afin d'empêcher la précipitation éventuelle d'oxychlorure de bismuth.

Dosage du plomb. — Dans le cas actuel le sulfate de plomb contient du chlorure de plomb et doit tout d'abord être transformé complètement en sulfate, ce à quoi on n'arrive que difficilement en traitant le mélange par un excès d'acide sulfurique et chauffant finalement jusqu'à dégagement de vapeurs d'acide sulfurique ; mais la transformation est complète, si l'opération est conduite de la manière suivante :

A l'aide de la fiole à jet, on fait tomber aussi complètement que

possible du filtre dans une petite capsule le mélange de sulfate et de chlorure de plomb et le contenu de la capsule est de nouveau évaporé au bain-marie jusqu'à siccité. Ce qui reste sur le filtre est dissous à l'aide d'une solution saturée chaude d'acétate de sodium additionnée d'un peu d'acide acétique et le contenu de la capsule est ensuite par chauffage — en ajoutant éventuellement une nouvelle quantité d'acétate — transformé en une solution aussi concentrée que possible. Maintenant on mélange avec de l'acide sulfurique dilué en quantité suffisante pour que non seulement le plomb, mais encore le sodium soient combinés à de l'acide sulfurique (il doit se dégager une forte odeur d'acide acétique), on ajoute 1/2 volume d'alcool et on laisse reposer douze heures. La filtration du sulfate de plomb et la détermination de son poids ont lieu de la façon indiquée à la page 236¹.

Séparation du bismuth et du cadmium. — La solution provenant de la filtration du précipité plombique est neutralisée autant que possible avec de l'ammoniaque, sans qu'il se produise un précipité persistant. Si cependant cela arrive, on redissout le précipité en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

La solution contenant le bismuth et le cadmium est maintenant versée dans une assez grande quantité d'eau (600-800 centimètres cubes environ) et ce qui du mélange reste dans le vase est réuni à la masse principale par projection avec de l'eau légèrement acidifiée d'acide chlorhydrique.

Lorsque l'oxychlorure de bismuth formé s'est complètement déposé, on recherche dans la solution claire qui le surnage, en ajoutant de nouveau une goutte de chlorure d'ammonium, si la totalité du bismuth a été précipitée. S'il n'en est pas ainsi, on ajoute encore un peu d'eau et enfin on filtre le précipité, qu'on lave à l'eau froide.

Dosage du bismuth à l'état de métal. — L'oxychlorure de bismuth desséché est détaché du filtre aussi complètement que possible et le filtre est brûlé séparément dans un grand creuset de porcelaine. Après avoir laissé refroidir, on ajoute la masse principale de l'oxychlorure et

¹ Il est convenable d'essayer pour bismuth le filtratum du sulfate de plomb précipité de la solution contenant de l'acétate de sodium; du bismuth peut, en effet, être éventuellement mélangé sous forme de sulfate au précipité plombique obtenu en premier lieu. S'il se produit un précipité de sulfure de bismuth, on le dissout après filtration dans l'acide azotique, on volatilise l'acide libre et l'on calcine le résidu. On emploie également pour cela le creuset en porcelaine qui doit servir pour la réduction avec le cyanure de potassium. Si le bismuth est dosé sous forme de sulfure, on fait entrer le sulfure en dissolution au moyen d'acide chlorhydrique et l'on réunit la solution obtenue à la masse principale.

environ 2-3 grammes de cyanure de potassium et l'on fond le tout à une haute température dans le creuset couvert. La masse fondue refroidie est lessivée rapidement à l'eau froide, et dans la plupart des cas, le métal réduit reste alors sous forme d'un globule formé d'une masse fondue. Ce dernier est lavé d'abord avec de l'alcool dilué, puis avec de l'alcool absolu et il est finalement pesé sur un verre de montre de poids connu. Mais il se forme quelquefois de petits globules ou une poudre métallique. On doit alors filtrer l'extrait aqueux de la masse fondue dans un creuset de Gooch ou sur un filtre pesé, puis traiter le résidu resté sur le filtre comme il est dit plus haut et le peser après dessiccation à 100°¹.

Dosage du bismuth sous forme de sulfure. — Dans ce cas, l'oxychlorure de bismuth n'est pas desséché, mais il est dissous à l'état humide dans l'acide chlorhydrique. Après dilution avec de l'eau (qui ne doit pas produire de précipité, autrement il n'y a pas assez d'acide) à environ 100 centimètres cubes, on neutralise comme plus haut et aussi complètement que possible avec de l'ammoniaque et l'on précipite par l'hydrogène sulfuré le sulfure noir brun.

Après dépôt, le sulfure est filtré dans un creuset de Gooch, puis il est lavé d'abord avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré et ensuite avec de l'alcool, afin d'éliminer l'eau.

Le précipité est maintenant desséché à 100° et le soufre qui était mélangé au précipité est éliminé de la manière suivante : Sur le fond d'un gobelet de verre de 15 centimètres de hauteur et de 12 centimètres de diamètre environ, on pose un creuset de Gooch, dans l'ouverture supérieure de ce dernier on place le creuset contenant le sulfure de bismuth, on verse sur le fond du gobelet de verre un peu de sulfure de carbone pur² et sur son ouverture on place un petit ballon rempli d'eau froide. Si l'on pose le tout sur le bain-marie et si l'on chauffe celui-ci à 50° environ, le sulfure de carbone entre en ébullition, il se condense sur la surface inférieure du ballon, pour de cette surface tomber goutte à goutte sur le sulfure et se volatilise de nouveau après avoir traversé ce dernier. Au bout de peu de temps, le soufre est éliminé, après quoi le tout est retiré du bain-marie. Après refroidisse-

¹ Il arrive souvent, lors de la fusion, qu'il se détache des petits fragments de la glaçure du creuset, qui ne peuvent pas être séparés du métal réduit. C'est pour cela qu'il est en tous cas préférable, pour connaître la quantité du métal réduit, de peser le creuset, dans lequel doit être effectuée la fusion, avant et après celle-ci et de retrancher la perte de poids du creuset du poids du creuset de Gooch ou du filtre desséché à 100° avec le résidu.

² Un échantillon évaporé au bain-marie ne doit pas laisser de résidu.

ment, le creuset de Gooch doit être chauffé pendant quelques instants à 70° et ensuite pesé¹.

Précipitation du cadmium à l'état de sulfure et son dosage sous forme de sulfate. — La solution provenant de la filtration de l'oxychlorure de bismuth est évaporée à siccité au bain-marie, le résidu est repris avec de l'eau additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et la solution est précipitée à froid par l'hydrogène sulfuré.

Le sulfure de cadmium jaune est filtré sur un filtre sans plis, puis lavé avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré et projeté du filtre aussi complètement que possible à l'aide de la fiole à jet dans une petite capsule de porcelaine. Le contenu de celle-ci est évaporé au bain-marie et le résidu seulement un peu humide est dissous à chaud, sous un verre de montre, avec de l'acide chlorhydrique concentré. Lorsque l'odeur d'hydrogène sulfuré a complètement disparu, on lave le verre de montre en recueillant le liquide dans la capsule, on dissout de la même manière ce qui est resté sur le filtre, on lave ce dernier à l'eau bouillante et l'on évapore le tout à siccité presque complète. Maintenant, on ajoute 3-4 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu, après quoi on évapore d'abord au bain-marie jusqu'à consistance d'acide sulfurique, pour ensuite, sur la tour de FINKENER, expulser complètement l'acide sulfurique en excès à une température aussi basse que possible.

Le résidu d'un blanc pur est dissous dans un peu d'eau², la solution est versée dans un creuset de porcelaine pesé, la capsule est lavée, puis l'eau de lavage ajoutée dans le creuset et le tout est évaporé dans ce dernier jusqu'à siccité complète.

On chauffe encore d'abord sur la tour de FINKENER, ensuite faiblement sur le brûleur à un trou et l'on pèse le sulfate de cadmium, CdSO_4 , dans le creuset couvert.

9. — Antimoine et plomb.

(*Plomb aigre, métal des caractères.*)

Marche de l'analyse. — L'alliage est traité par l'eau régale; une partie du plomb se sépare alors sous forme de chlorure, que l'on filtre et que l'on pèse. Le filtratum contenant du plomb et de l'antimoine est

¹ Le soufre qui a pu être extrait reste après l'évaporation du contenu du gobelet de verre sur le fond de celui-ci.

² Si l'on n'obtient pas une solution claire, cela indique qu'il y a encore du bismuth.

mélangée avec du polysulfure d'ammonium, le sulfure de plomb est filtré, puis transformé par oxydation en sulfate et celui-ci est pesé.

Le liquide filtré contenant l'antimoine à l'état de sulfosel est mélangé avec un acide. Le mélange de trisulfure et de pentasulfure d'antimoine et de soufre qui se précipite est oxydé par l'acide azotique, le produit obtenu est transformé par calcination en tétroxyde d'antimoine et celui-ci est pesé. Le précipité peut aussi être converti en trisulfure d'antimoine par chauffage à 200-300° et l'antimoine dosé sous cette forme ¹.

Dissolution et préparation préliminaire. — On décompose l'alliage par l'eau régale dans un gobelet couvert avec un verre de montre, en procédant comme il a été dit à la page 243, on ajoute à la solution 2-3 grammes d'acide tartrique ² dissous dans aussi peu d'eau que possible et l'on étend avec de l'eau froide à un volume quatre ou cinq fois plus grand.

Dosage du plomb séparé sous forme de chlorure. — Au bout de deux ou trois heures, la majeure partie du plomb s'est séparée sous forme de chlorure de la solution préparée comme il a été dit. Le chlorure est filtré sur un filtre sans plis, le filtratum étant recueilli dans un grand gobelet de verre ; le précipité est lavé sur le filtre avec de l'acide chlorhydrique étendu (1 vol. d'acide et 2 vol. d'eau), après quoi, à l'aide de la fiole à jet, on le fait tomber encore humide du filtre dans un creuset de porcelaine. Maintenant, on dissout la portion restée sur le filtre avec une quantité d'eau chaude aussi petite que possible et, au bain-marie, on évapore à siccité le contenu du creuset, en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique. Le creuset couvert est ensuite chauffé (le mieux sur la tour de FINKNER) à une température n'atteignant pas tout à fait le rouge sombre et le chlorure de plomb, $PbCl_2$, est pesé après refroidissement.

Séparation du plomb d'avec l'antimoine. — Le liquide résultant de la filtration du chlorure de plomb est presque neutralisé avec de l'ammoniaque et il est ensuite traité par le polysulfure d'ammonium exactement d'après les indications données à la page 243 (pour la séparation de l'étain d'avec le plomb, le bismuth et le cadmium). Après digestion à chaud pendant plusieurs heures, on filtre complètement sur un filtre

¹ Si l'alliage contient du cuivre et du fer, on emploie avantageusement, pour la séparation de l'antimoine d'avec le plomb, le cuivre et le fer, la méthode par fusion de l'alliage oxydé avec du carbonate de sodium et du soufre, qui est décrite aux pages 254 et 255.

² Afin d'empêcher la précipitation de l'antimoine lors de la dilution avec de l'eau.

sans plis le sulfure de plomb, sans laisser un résidu dans le gobelet de verre, et on lave avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré.

Transformation du sulfure de plomb en sulfate. — Le dosage du plomb sous forme de sulfure par chauffage avec du soufre dans le courant d'hydrogène présente des difficultés. D'abord, le produit de la réaction, si celle-ci est effectuée à une trop basse température, contient plus de soufre que ce qui correspond à la formule PbS ; ensuite, le sulfure de plomb, qui a été précipité en présence d'acide chlorhydrique, renferme toujours entre ses particules du chlorure de plomb, qui se volatilise à une haute température. C'est pour cela que l'on transforme le sulfure en sulfate, en procédant comme il suit : A l'aide de la fiole à jet, on fait tomber la majeure partie du précipité dans un creuset de porcelaine et l'on évapore le contenu de ce dernier au bain-marie presque jusqu'à moitié. Dans l'entre-temps, on a brûlé le filtre avec le reste du précipité dans un second creuset, puis traité la cendre par l'acide chlorhydrique et évaporé l'acide en excès. A l'aide de la fiole à jet, on fait tomber le contenu de ce creuset dans celui qui contient la masse principale, on évapore de nouveau presque jusqu'à sec et l'on couvre ensuite le creuset avec un verre de montre perforé. Par l'ouverture de ce dernier, on ajoute maintenant dans le creuset quelques gouttes d'acide azotique concentré. Lorsque la réaction a perdu de sa vivacité, on lave le verre de montre en faisant tomber l'eau de lavage dans le creuset, on évapore de nouveau, on remet le verre de montre en place, on ajoute encore de l'acide, on évapore de nouveau et on continue ainsi, jusqu'à ce que tout le sulfure ait été transformé en sulfate. Maintenant, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, on chasse l'excès d'acide sur la tour de FINKENER et l'on chauffe finalement le creuset jusqu'au rouge commençant. Le résidu doit être blanc pur ; dans le cas contraire, il faut recommencer toute la série des opérations, jusqu'à ce qu'il en soit ainsi.

Séparation de l'antimoine de la solution du sulfosel sous forme de sulfure. — La précipitation de l'antimoine et sa filtration sur un filtre sans plis ont lieu exactement comme il a été dit pour l'étain à la page 239.

a) *Transformation du sulfure d'antimoine en tétr oxyde d'antimoine et dosage de l'antimoine sous forme de tétr oxyde, Sb_2O_3 .* — Le précipité fourni par la solution du sulfosel est rassemblé à l'aide de la fiole à jet dans un grand creuset de porcelaine et le contenu de ce dernier est

éaporé presque jusqu'à siccité. Maintenant, le creuset est recouvert avec un verre de montre perforé et l'oxydation du sulfure est produite à la température *ordinaire*, par addition goutte à goutte d'acide azotique fumant (à 1,52 de densité). Lorsque la réaction a perdu de sa vivacité, on chauffe le creuset couvert sur un bain-marie porté à peu peu à l'ébullition, en ajoutant éventuellement encore un peu d'acide azotique, et ensuite on évapore un peu le contenu du creuset. On recommence ces opérations jusqu'à ce que les flocons de soufre jaunes flottant dans le liquide soient complètement oxydés.

Ce qui du sulfure est resté sur le filtre est dans l'entre-temps dissous par addition goutte à goutte de sulfure d'ammonium chaud, la solution obtenue étant recueillie dans une petite capsule en porcelaine, et le filtre est ensuite lavé avec de l'eau. Cette solution est également évaporée au bain-marie et traitée par l'acide azotique de la façon décrite précédemment. Maintenant, en s'aidant de la fiole à jet, on ajoute le résidu qui se trouve dans la petite capsule à la masse principale contenue dans le creuset, on évapore au bain-marie jusqu'à consistance d'acide sulfurique, on chasse l'acide sulfurique libre sur la tour de FINKNER et l'on chauffe au rouge le résidu sur la pointe de la flamme du chalumeau, de façon qu'autant que possible le fond du creuset soit seul porté au rouge¹. Le résidu, consistant en tétr oxyde d'antimoine blanc jaunâtre, Sb^2O^3 , est pesé dans le creuset couvert.

b) *Dosage de l'antimoine sous forme de trisulfure*. — Lorsqu'on chauffe le pentasulfure d'antimoine à 200-230°, dans l'acide carbonique, il se transforme, en perdant du soufre, en trisulfure noir; le soufre devenu libre est volatilisé à cette température. Le mélange de pentasulfure, de trisulfure et de soufre précipité de la solution du sulfo sel peut donc dans ces conditions être transformé en trisulfure et pesé sous cette forme. Dans ce but, on emploie l'une des méthodes suivantes :

1. *Méthode avec emploi d'un creuset de Gooch*. — On rassemble le précipité dans un creuset de Gooch et on le lave comme il a été dit, en employant de l'eau à la fin.

La transformation en trisulfure est effectuée dans un bain d'air cylindrique en cuivre, qui offre la disposition suivante : Il possède deux

¹ Il est convenable pour cette opération de placer le creuset dans une plaque d'amiante munie d'un trou rond, de façon que son bord supérieur se trouve à quelques millimètres seulement au-dessus de la plaque. On préserve ainsi le contenu du creuset contre l'action du gaz réducteur de la flamme. S'il se condense de l'acide sulfurique à la partie supérieure, on élimine ce dernier en chauffant sur la tour de FINKNER.

tubulures latérales, dont l'une est adaptée près du fond et l'autre près du bord supérieur. Dans la tubulure inférieure, on peut introduire de l'intérieur un tube en verre recourbé à angle droit, dont la branche supérieure est élargie en forme de tête de pipe. Cet élargissement s'appuie supérieurement sur un faux-fond perforé. La tubulure supérieure est dirigée obliquement par en haut et porte le thermomètre, dont le réservoir à mercure se trouve près du creuset de Gooch placé dans l'élargissement du tube de verre. Le bain d'air est couvert supérieurement d'une façon imparfaite au moyen d'un verre de montre percé dans le milieu.

Par le tube inférieur, on introduit l'acide carbonique dépouillé de chlore par lavage avec de l'eau et soigneusement desséché au moyen d'acide sulfurique, on remplit le bain d'air tout entier avec ce gaz, on place le creuset sur l'élargissement du tube de verre, on le couvre avec le verre de montre et, tout en entretenant un courant lent d'acide carbonique, on chauffe à 200-230°. Le soufre sublime alors sur le verre de montre. Au bout de deux heures, on laisse refroidir dans le courant d'acide carbonique, on pèse et, après nettoyage du verre de montre, on recommence l'opération jusqu'à constance de poids, que l'on obtient généralement après deux autres chauffages et au bout de deux ou trois heures.

2. *Méthode avec emploi d'un tube-filtre.* — Un tube-filtre en verre offrant la forme du tube *cd* de la figure 4 (p. 125) est employé pour la filtration du précipité de trisulfure d'antimoine. La partie supérieure, large, a environ 2 centimètres de diamètre et 5 centimètres de longueur; la partie inférieure, rétrécie, a un diamètre de 3 millimètres et une longueur de 6 centimètres. Sur l'orifice supérieur de la partie rétrécie, on place une plaque de porcelaine mince perforée, puis par-dessus celle-ci de l'amiante, en procédant comme il est dit à la page 33; cela fait, on dessèche à 180-200° dans un courant d'acide carbonique et l'on pèse le tout.

Ensuite, *sans aspirer trop fortement*, on filtre le précipité (en remplissant le tube tout au plus jusqu'à 1 centimètre au-dessous du bord du filtre), on le lave avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré et finalement on aspire fortement.

Après dessiccation prolongée au bain d'air à 105°, on saisit le tube par sa partie élargie et, le tenant obliquement par cette partie tournée par en haut, on repousse un peu en avant, à l'aide d'un fil de platine introduit par la partie rétrécie, la plaque de porcelaine de façon à la mettre

en position inclinée, puis on place le tout dans un bain d'air et on chauffe comme il a été dit dans un courant d'acide carbonique sec, exempt d'air. Après refroidissement, on déplace l'acide carbonique au moyen d'air sec, on porte dans l'exsiccateur à acide sulfurique et l'on pèse.

10. — **Étain et antimoine (plomb, cuivre, zinc et fer).**

(*Métal anglais, laiton blanc, métal antifricition.*)

Marche de l'analyse. — a) On oxyde par l'acide azotique et on fond le produit desséché de la réaction avec du carbonate de sodium et du soufre. En traitant la masse fondue par l'eau, on dissout les sulfosels de l'antimoine et de l'étain, mais non les sulfures des autres métaux. Avec les derniers, on renouvelle les opérations de la fusion et de l'oxydation.

Des liquides filtrés réunis contenant les sulfosels, on précipite les sulfures de l'antimoine et de l'étain et on les redissout au moyen d'acide chlorhydrique concentré. La solution obtenue, mélangée à l'abri du contact de l'air avec du fer métallique, donne un précipité d'antimoine, tandis que le chlorure stanneux reste dissous.

Le mélange d'antimoine et de fer est dissous dans l'eau régale et l'acide tartrique, l'antimoine est précipité par l'hydrogène sulfuré et pesé sous forme de sulfure ou de tétr oxyde.

L'étain, également précipité sous forme de sulfure stanneux au moyen de l'hydrogène sulfuré, est pesé à l'état d'oxyde stannique.

Les sulfures du plomb, du cuivre, du zinc et du fer, qui restent lors du traitement de la masse fondue par l'eau, sont ultérieurement traités d'après les indications données précédemment (voy. p. 241).

b) S'il n'y a dans l'alliage que de l'antimoine et de l'étain, on dissout dans l'eau régale et l'acide tartrique, on précipite par l'hydrogène sulfuré, on fait entrer les sulfures en dissolution avec de l'acide chlorhydrique et l'on traite par le fer. On continue ensuite l'analyse d'après les indications précédentes¹.

Méthode a. Dissolution et préparation préliminaire. — L'alliage divisé aussi finement que possible est pesé dans un grand creuset de porcelaine et oxydé sous un verre de montre perforé, par addition goutte à goutte d'acide azotique (d'abord d'acide à 1,4 de densité et ensuite

¹ La précipitation des deux métaux par l'hydrogène sulfuré est nécessaire pour l'application de la méthode de séparation qui sera décrite plus loin, parce que autrement l'acide azotique devrait être éliminé, ce qui présente des difficultés à cause de la volatilité du chlorure stannique. En outre, cette méthode de travail permet aussi le dosage des métaux non précipitables en solution acide par l'hydrogène sulfuré qui peuvent être présents (voy. plus loin p. 255 et 256).

d'acide rouge fumant). Lorsqu'on ne remarque plus de particules métalliques, on chasse l'acide azotique par chauffage au bain-marie et on chauffe ensuite sur la tour de FINKENER, jusqu'à l'apparition de vapeurs rouges et enfin sur le brûleur à un trou jusqu'à disparition de celles-ci¹.

Séparation de l'antimoine et de l'étain d'avec le plomb, le cuivre, le fer et le zinc. — Après refroidissement, on mélange et on fond le contenu du creuset avec du carbonate de sodium et du soufre, on lessive la masse fondue et on lave les sulfures avec de l'eau chargée de sulfure de sodium, jusqu'à ce qu'ils soient complètement exempts d'étain et d'antimoine (voy. p. 244)². Le filtratum contenant les sulfosels de l'étain et de l'antimoine est provisoirement mis de côté.

Le filtre encore humide est retourné avec son contenu dans le creuset ayant servi à la fusion, le tout est desséché au bain-marie et le filtre est brûlé à une température aussi basse que possible. Le résidu est de nouveau oxydé par l'acide azotique comme on l'a déjà indiqué et l'excès de ce dernier est éliminé. On fond ensuite de nouveau avec du carbonate sodique et du soufre et on lessive. Maintenant, on précipite par un acide les liquides filtrés réunis contenant l'étain et l'antimoine et l'on filtre le mélange des sulfures (voy. p. 239).

Séparation de l'antimoine d'avec l'étain. — A l'aide de la fiole à jet, on fait tomber le mélange du filtre dans une capsule; ce qui reste sur le filtre est dissous par addition goutte à goutte d'acide chlorhydrique chaud, la solution étant reçue dans la capsule, le filtre est ensuite lavé avec de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique (1/3 de volume) et, la capsule ayant été couverte avec un verre de montre, on décompose complètement son contenu par ébullition, après y avoir ajouté, si c'est nécessaire, de l'acide chlorhydrique à 1,19 de densité (voy. p. 244). Sans s'occuper du soufre qui a pu se séparer, on ajoute maintenant 2 grammes de chlorate de potassium³ et l'on évapore au bain-marie jusqu'à 20 centimètres cubes environ.

On sépare par filtration le soufre précipité, en recevant la solution dans un ballon d'ERLENMEYER, et on lave le filtre avec de l'eau additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique dilué. A la solution, on ajoute mainte-

¹ Les azotates doivent avant l'opération subséquente de la fusion être complètement détruits, ils doivent être par conséquent chauffés jusqu'à ce qu'ils ne dégagent plus d'oxydes inférieurs de l'azote.

² A cause de la facile oxydabilité du sulfure de fer, il ne convient pas ici de laver avec de l'eau contenant de l'hydrogène sulfuré, et comme le sulfure cuivrique est un peu soluble dans le sulfure d'ammonium, on emploie, dans ce cas pour le lavage une solution de sulfure de sodium.

³ Cette addition a pour but d'empêcher la volatilisation de l'étain.

nant un excès de fer métallique ¹, puis on ferme immédiatement le ballon avec un bouchon percé de deux trous et l'on y fait passer lentement un courant d'acide carbonique exempt d'air ². Au bout de plusieurs heures, pendant lesquelles on a eu soin d'agiter un peu le ballon, afin de seconder l'action du fer, celle-ci est terminée et l'antimoine est précipité à l'état métallique, tandis que l'étain se trouve dans la solution sous forme de chlorure stanneux.

Dissolution de l'antimoine précipité et sa séparation d'avec le fer. — On filtre rapidement dans un creuset de Gooch (dans lequel la couche d'amiante n'est pas recouverte avec la plaque de porcelaine) le résidu se composant d'antimoine précipité et de fer en excès, on lave d'abord avec de l'eau contenant un peu d'acide chlorhydrique, ensuite avec de l'eau pure, puis on met le contenu du creuset dans un gobelet de verre ³ et on le dissout dans l'eau régale, en ajoutant un peu d'acide tartrique ⁴. On évapore ensuite de façon à éliminer la majeure partie de l'acide azotique, on étend avec de l'eau, on filtre le résidu consistant en amiante et on précipite l'antimoine par l'hydrogène sulfuré, pour le transformer en tétroxyde ou en trisulfure.

Séparation de l'étain d'avec le fer au moyen de l'hydrogène sulfuré. — Le filtratum obtenu à la suite du traitement par le fer est, en vue de la séparation de l'étain et du fer, soumis à chaud à l'action de l'hydrogène sulfuré, après addition d'un peu d'acide chlorhydrique. Le sulfure stanneux doit, après l'expulsion de l'excès d'hydrogène sulfuré, être lavé et ensuite transformé en oxyde stannique.

Séparation et dosage du plomb, du cuivre, du fer et du zinc. — Les sulfures restant après la fusion avec du carbonate de sodium et du soufre et la lixiviation sont séparés d'après la page 241 et transformés en combinaisons pondérables.

Méthode b. — La solution obtenue avec l'eau régale est mélangée

¹ Voyez p. 61 pour la préparation du fer pur.

² On fait passer un courant d'acide carbonique, afin d'éliminer l'oxygène de l'air, qui donnerait lieu à la formation de sels ferriques basiques insolubles. L'appareil doit être disposé de façon que le tube adducteur du gaz ne plonge pas dans le liquide, mais ne se prolonge qu'à environ 4 centimètres au-dessous du bouchon. L'acide carbonique spécifiquement plus lourd descend et chasse l'air.

³ A cet effet, on transporte dans le gobelet de verre, à l'aide d'une spatule en platine pointue, du creuset tenu en position inclinée, le tampon d'amiante avec le précipité et on essuie avec un peu d'amiante humide, ce qui, des métaux, reste adhérent à la paroi du creuset.

⁴ Cette addition est nécessaire pour faire entrer tout l'antimoine en dissolution, et pour, lors de la précipitation subséquente par l'hydrogène sulfuré, obtenir un précipité exempt de chlore.

avec de l'acide tartrique, puis elle est suffisamment étendue et traitée à une température modérée par l'hydrogène sulfuré. Après élimination de l'excès de ce dernier, au moyen d'un courant d'acide carbonique, les sulfures de l'antimoine et de l'étain sont filtrés sur un filtre sans plis, comme il est expliqué à la page 239; ils sont ensuite lavés et traités comme il est indiqué plus haut, en vue de la séparation de l'antimoine et de l'étain.

S'il n'y a à côté de l'antimoine et de l'étain que du zinc et du fer, on emploie la méthode b et de la solution provenant de la filtration du précipité produit par l'hydrogène sulfuré, on précipite le zinc et le fer sous forme de sulfures au moyen du sulfure d'ammonium¹, après évaporation de l'acide en excès et neutralisation par l'ammoniaque. Cette précipitation est faite par digestion prolongée du mélange contenu dans le gobelet de verre couvert. Lorsque les sulfures — après addition éventuelle de chlorure d'ammonium (voy. la note 2 de la page 241) — se sont bien déposés et que la solution les surnageant paraît encore jaune, on filtre autant que possible à l'abri de l'air, on lave avec de l'eau chargée de sulfure d'ammonium et on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique. Le zinc et le fer sont ensuite séparés par l'ammoniaque d'après la page 242 et par l'hydrogène sulfuré d'après la page 291.

B. — Sulfures.

Dans ce chapitre, nous nous occuperons de l'analyse de quelques sulfures métalliques offrant une grande importance soit comme minéraux, soit comme produits métallurgiques.

Ces composés sont tous insolubles dans l'eau². Leur décomposition peut être effectuée d'après différentes méthodes. Nous parlerons d'abord de cette décomposition et ensuite en B du dosage de l'acide sulfurique.

A. GÉNÉRALITÉS SUR LA DÉCOMPOSITION DES SULFURES EN VUE DE L'ANALYSE

1 — Décomposition par voie humide.

On emploie pour la dissolution des sulfures insolubles l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique ou bien encore un mélange d'acide

¹ Parce que l'acide tartrique empêche la précipitation du zinc et du fer par l'ammoniaque ou le carbonate de sodium.

² Il sera question dans le Chapitre VI de l'analyse des sulfures solubles dans l'eau. (Voy. Analyse de la soude brute, Analyse de l'eau.)

chlorhydrique et d'acide azotique. On se sert en outre dans le même but d'un mélange d'acide azotique et de brome ou d'un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potassium.

a) Décomposition par l'acide chlorhydrique.

La facilité avec laquelle les sulfures sont attaqués par l'acide chlorhydrique dépend de la concentration de ce dernier, de la température à laquelle l'opération est effectuée et de la constitution du sulfure. Les sulfures cristallisés naturels ou obtenus synthétiquement sont en général beaucoup plus difficilement décomposés par cet acide que les combinaisons amorphes : ainsi, par exemple, la blende est plus difficilement décomposable que le sulfure de zinc précipité par l'hydrogène sulfuré. Les sulfures de l'argent, du mercure, du cuivre et de l'arsenic sont les plus difficiles à attaquer par l'acide chlorhydrique.

Lorsque l'acide chlorhydrique décompose un sulfure, il se forme toujours une combinaison chlorée du métal qui était combiné au soufre et de l'hydrogène sulfuré. Les sulfures qui contiennent plus de soufre que ce qui correspond à la composition de l'hydrogène sulfuré, donnent en outre du soufre. Dans la plupart des cas, une ébullition prolongée est nécessaire pour obtenir une décomposition complète.

Cette méthode de décomposition des sulfures métalliques est importante pour l'analyse quantitative, principalement lorsque la décomposition a lieu sans séparation de soufre, c'est-à-dire seulement avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Avec la quantité de ce dernier, on peut alors, si le sulfure analysé était un sulfure simple, calculer aussi bien la quantité du soufre présent que celle du métal qui y était combiné. Ainsi, par exemple, l'analyse de l'antimoine sulfuré, Sb^2S^3 , et celle de la galène, PbS , peuvent être effectuées en *une seule* détermination (voy. p. 104). Si au contraire il s'agit de mélanges ou de combinaisons de plusieurs de ces sulfures, il est naturellement nécessaire d'effectuer en outre la séparation et le dosage direct et isolé des différents métaux.

On a proposé pour le dosage du soufre se dégageant sous forme d'hydrogène sulfuré de nombreuses méthodes, dont nous mentionnons ici quelques-unes des plus importantes :

1. — *Transformation de l'hydrogène sulfuré en sulfure d'argent et de ce dernier en argent métallique.*

L'hydrogène sulfuré qui se dégage lors de la décomposition du sulfure par l'acide chlorhydrique est absorbé dans une solution d'argent

ammoniacale et le sulfure d'argent formé est séparé par filtration.

Description de l'appareil. — Un petit ballon à fond rond *a* (fig. 31), d'environ 150-200 centimètres cubes de capacité et de 3-4 centimètres de largeur de col, peut être fermé au moyen d'un bouchon en caoutchouc *k*, percé de deux trous. L'un de ces trous est traversé par un tube avec entonnoir à robinet *b*, qui descend presque jusqu'au fond du

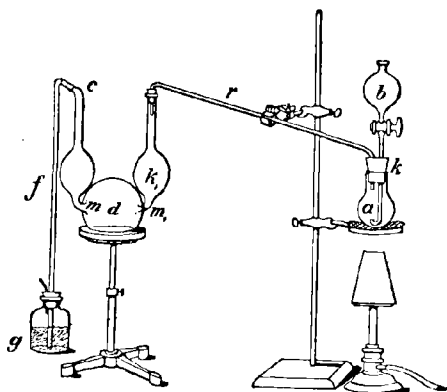


Fig. 31. — Appareil pour la transformation de l'hydrogène sulfuré en sulfure d'argent.

ballon et dont l'extrémité inférieure est un peu recourbée par en haut. Dans l'autre trou est fixé un tube abducteur *r*, recourbé sous un angle de 110° comme le montre la figure, et dont la longueur est égale à 30 centimètres environ; ce tube, de 8 millimètres environ de diamètre, est coupé obliquement à une faible distance au-dessous du bouchon, et, avant le commencement de l'expérience, il est relié au récipient *d*. Ce dernier contient une solution ammoniacale d'azotate d'argent¹, en quantité telle que les points les plus étroits *m* et *m*₁ soient obstrués par le liquide.

Pratique du dosage. — Le sulfure à décomposer est pesé dans le ballon *a* et ce dernier est mis en place et fermé avec son bouchon *k*. Maintenant, on fait couler par *b* de l'acide chlorhydrique concentré (poids spécifique 1,12), jusqu'à ce que *a* en soit rempli à peu près jusqu'au tiers, mais en ayant soin de fermer le robinet de l'entonnoir avant que toute la quantité d'acide se soit écoulée et l'on relie l'extrémité *c* du récipient avec un tube *f* ouvert aux deux bouts, qui descend

¹ La quantité de l'azotate d'argent doit être calculée approximativement. Sa solution dans une petite quantité d'eau doit être fortement sursaturée avec de l'ammoniaque.

jusqu'au fond d'un petit vase *g*, contenant du mercure et communiquant avec l'air.

La décomposition du sulfure commence généralement à froid; elle est secondée par un chauffage d'abord peu intense et ensuite plus fort. On ne porte le liquide à l'ébullition que lorsque toute la masse du sulfure a été dissoute. L'ébullition du contenu du ballon est alors continuée, en vue de l'expulsion complète de l'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que le contenu de la boule *k*₁ du récipient entre lui-même presque en ébullition. On éloigne ensuite la flamme et on ouvre tout doucement le robinet de l'entonnoir, après quoi l'air pénètre par ce dernier dans l'appareil se refroidissant¹.

Le sulfure d'argent, qui s'est séparé en masses noires dans le récipient durant l'opération², est d'abord aggloméré par agitation du récipient *d* enlevé de l'appareil. On fait ensuite tomber tout le contenu de *d* dans une grande capsule en porcelaine, on lave le récipient avec de l'eau que l'on verse dans la capsule, on filtre *immédiatement*³ et on lave le précipité à l'eau pure.

Après la dessiccation, on brûle le filtre et on calcine le précipité dans le creuset de Rose et l'on chauffe fortement le résidu au milieu d'un courant d'hydrogène⁴. Le métal obtenu est pesé.

2. — *Oxydation de l'hydrogène sulfuré par la solution de bromure de potassium bromée et dosage de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryum.*

Cette méthode sera décrite dans le Chapitre VI (Dosage du soufre dans le fer)⁵.

¹ Le tube *f*, plongeant dans le mercure du vase *g*, sert pendant l'opération de régulateur de pression. Si pendant l'ébullition la pression diminue dans l'appareil, le mercure monte lentement dans le tube *f*. On a alors, sans que l'on ait à craindre un reflux subit vers *a* du liquide contenu dans le récipient, le temps de renforcer la flamme du brûleur. Le dispositif agit de la même manière lorsque l'opération est terminée; ce n'est que lorsqu'il est entré suffisamment d'air par *b* que le mercure a repris son niveau primitif dans le vase *g*.

² Le contenu du récipient doit, après la fin de la distillation, sentir l'ammoniacal, autrement il se serait séparé du chlorure d'argent, qu'il faudrait redissoudre par une addition d'ammoniacal.

³ Si le sulfure restait longtemps en contact avec le liquide ammoniacal, il s'oxyderait en se transformant en sulfate d'argent soluble, ce qui entraînerait une perte de soufre.

⁴ Lorsqu'on grille le sulfure d'argent, il se forme, outre de l'argent métallique, du sulfate d'argent, qui par simple chauffage au rouge au contact de l'air est à peine transformé en métal, mais est au contraire facilement réduit par l'hydrogène à l'état métallique.

⁵ On fait aussi remarquer à propos de cette méthode, dans le Chapitre VI, que lors-

3. — *Dosage titrimétrique de l'hydrogène sulfuré à l'aide de la méthode iodométrique.*

Voyez pages 103-105.

4. — *Dosage colorimétrique de l'hydrogène sulfuré.*

Voyez Dosage du soufre dans le fer (Chap. VI).

b) **Décomposition par l'acide azotique.**

Cette décomposition a toujours pour but de transformer tout le soufre présent en acide sulfurique. Mais quelques sulfures (généralement ceux qui sont décomposables par l'acide chlorhydrique) sont décomposés à froid par l'acide azotique dilué, avec dégagement d'une certaine quantité d'hydrogène sulfuré ; un pareil acide ne doit pas par conséquent être en général employé dans cette méthode.

En outre, l'acide azotique oxyde les sulfures presque toujours plutôt que la soufre. Ce dernier se sépare donc tel quel et ne se laisse oxyder complètement qu'avec une extrême difficulté, s'il forme des globules fondus ou des pelotons jaunes de particules agglomérées. L'expérience doit, par suite, être effectuée dans des conditions qui permettent d'empêcher ces inconvénients de se produire, ce que rend possible le choix d'un acide azotique convenablement concentré.

Le soufre fond à 111°, l'acide azotique d'un poids spécifique de 1,4 bout à 123°, mais l'acide rouge fumant dès la température de 86°. Si par conséquent on emploie le premier acide, on court le danger de voir le soufre séparé s'agglomérer par fusion. En se servant du dernier, cela ne peut arriver que si l'acide est dilué par une ébullition prolongée. De là dérive la méthode d'oxydation suivante :

Méthode d'oxydation. — Le sulfure finement pulvérisé, placé dans un petit ballon d'ERLENMEYER imparfaitement fermé à l'aide d'un entonnoir à bec court, est arrosé avec de l'acide azotique fumant versé par petites portions, le ballon étant placé dès le début dans un bain d'eau froide, et on continue l'addition de nouvel acide, jusqu'à ce que la réaction se produisant chaque fois avec vivacité ait complètement cessé, et il faut bien se garder d'employer trop d'acide. Lorsque la décomposition apparente est terminée, on ajoute encore un peu d'acide et on abandonne le contenu du ballon à lui-même (pendant une heure

qu'il s'agit de dosages très exacts du soufre il convient avant de commencer la distillation de déplacer l'air de l'appareil au moyen d'un gaz indifférent (CO² ou H₂), afin d'empêcher une oxydation possible de l'hydrogène sulfuré.

environ) à la température ordinaire. Le vase est maintenant plongé dans un bain d'eau *froide*; celui-ci est chauffé tout doucement, pendant trois heures environ, à 70° et c'est alors seulement qu'il est porté à l'ébullition. La totalité du soufre séparé au début à l'état de flocons est alors presque toujours oxydée. Si cela n'était pas, il faudrait, après refroidissement du contenu du ballon, répéter le traitement avec de l'acide pas trop fumant, en procédant comme il a été dit.

c) **Décomposition par l'eau régale.**

Lorsqu'on emploie l'eau régale (3 volumes d'acide azotique à 1,35-1,40 de densité et 1 volume d'acide chlorhydrique à 1,19), le soufre est chloré par le chlore et le chlorure de nitrosyle, c'est-à-dire que le métal est immédiatement transformé en chlorure, le soufre médiatement en acide sulfurique.

On procède comme il est indiqué en *b*; on arrose donc la substance d'abord avec de l'acide azotique rouge fumant, on ajoute ensuite par petites portions l'acide chlorhydrique et, en chauffant modérément au bain-marie, on produit l'oxydation complète du soufre.

On ne doit pas procéder inversement, c'est-à-dire traiter d'abord le soufre par l'acide chlorhydrique et ensuite ajouter l'acide azotique, parce que, avec ce mode de travail, il pourrait se dégager facilement un peu d'hydrogène sulfuré. Cela est surtout à craindre dans le cas de la présence de sulfures du fer, du nickel, du cobalt, du manganèse ou du zinc, qui sont déjà décomposés par les acides étendus. En pareil cas, il est généralement convenable de chauffer le mélange des deux acides dans un grand ballon, jusqu'à ce qu'il se dégage du chlore et de n'y ajouter la substance qu'après qu'il en est ainsi (voy. Analyse de l'outremer).

d) **Décomposition par l'acide azotique et le brome¹.**

On chauffe le soufre sur la toile métallique, au-dessus d'une flamme nue, avec 10-15 centimètres cubes d'acide azotique à 1,4; il faut d'abord chauffer doucement et ensuite à l'ébullition, jusqu'à ce que le soufre séparé offre une coloration jaune pur. A la solution refroidie, on ajoute 2-3 centimètres cubes de brome (à l'aide d'une burette), on laisse reposer en faisant tourner fréquemment le vase, jusqu'à ce que tout le soufre ait disparu, on place sur un bain-marie non encore chauffé et en élevant *doucement* la température de ce dernier on chasse le brome.

¹ Cette méthode doit être surtout recommandée pour les sulfures exempts d'arsenic.

e) **Décomposition par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique.**

Dans le ballon d'ERLENMEYER, on arrose la substance avec de l'acide chlorhydrique à 1,12, on ajoute peu à peu par petites portions du chlorate de potassium et l'on chauffe ensuite le tout très doucement. Ce n'est que lorsque les vapeurs vertes ont disparu dans le vase où a lieu la décomposition que l'on continue l'addition du chlorate et cela jusqu'à ce que tout le soufre ait été oxydé.

Si le corps, avec l'acide chlorhydrique, dégage de l'acide sulfhydrique, on mélange la substance dans le ballon avec du chlorate de potassium (en ayant bien soin pendant ce temps de faire tourner le ballon) et l'on ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique par petites portions. Lorsque la vivacité de la réaction s'est apaisée, et seulement alors, on chauffe et l'on continue la digestion jusqu'à ce que le soufre soit complètement dissous. La quantité de l'acide ajouté doit être assez grande pour que le liquide ne contienne pas de chlorate indécomposé, c'est-à-dire pour qu'il ne dégage pas de chlore, si on y ajoute de nouveau de l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on emploie les méthodes *b* à *e*, on ne doit pas oublier qu'en présence d'arsenic, d'antimoine et de plomb, des oxydes ou des sulfates peuvent se séparer, et que souvent les sels qui se forment sont insolubles dans l'acide azotique concentré. Ces derniers se dissolvent lorsqu'on ajoute de l'eau, et les caractères extérieurs des autres corps se distinguent nettement de celui du soufre, de sorte que, malgré la séparation de corps insolubles, la fin de l'oxydation peut être facilement reconnue.

2. — *Décomposition des sulfures par voie sèche.*

a) **Décomposition par fusion avec du carbonate de sodium et de l'azotate de potassium.**

La substance finement pulvérisée est mélangée dans un creuset de porcelaine avec 8-10 parties d'un mélange de 1/3 d'azotate de potassium et de 2/3 de carbonate de sodium anhydre, et le tout est recouvert avec une partie du mélange salin. Le creuset couvert est chauffé sur le brûleur d'abord doucement et ensuite plus fortement, jusqu'à ce que son contenu soit fondu. Après refroidissement, on épuise la masse avec de l'eau, et l'on obtient ainsi une solution de sulfate alcalin et un résidu formé des oxydes des métaux¹.

¹ Au lieu de l'azotate de potassium, on emploie aussi le chlorate ou le perchlorate de potassium, ou bien encore le peroxyde de sodium.

Mais ce procédé présente de nombreux inconvénients, qui en restreignent beaucoup l'emploi :

1° Avec des substances riches en soufre, il se volatilise facilement une partie de ce dernier et si l'on ajoute une plus grande quantité d'azotate de potassium, la réaction est souvent si tumultueuse qu'il se produit des pertes ;

2° Lors de la fusion de la masse, le creuset de porcelaine est attaqué, de sorte que du silicium et de l'aluminium passent dans la masse fondue ;

3° Les sels alcalins contenus dans la solution influencent l'exactitude du dosage de l'acide sulfurique (voy. plus loin) ;

4° Il peut passer du plomb dans la solution.

b) Décomposition par le chlore.

Tous les sulfures sont décomposés par chauffage dans un courant de chlore : il se forme des chlorures du soufre et des chlorures métalliques. Ceux-là sont volatils, et parmi ceux-ci les uns sont volatils, les autres ne le sont pas. Si l'on continue de chauffer dans le courant de chlore et si l'on emploie un appareil convenable, les chlorures volatils peuvent être séparés par distillation, tandis que les autres restent.

Se basant sur ce principe, BERZELIUS a imaginé une très ingénieuse méthode d'analyse des sulfures, qui, outre l'antimoine ou l'arsenic, contiennent aussi des métaux, comme l'argent, le cuivre, le plomb, le fer, etc., et constituent fréquemment d'importants minerais (par exemple, l'argent antimonié sulfuré, la bournonite, le cuivre gris, etc.). Ils se laissent difficilement décomposer par les acides, parce qu'en général ils ne sont pas attaqués par l'acide chlorhydrique, et que l'acide azotique ou l'eau régale en séparent des sulfates et des antimoniates du plomb et du chlorure d'argent.

Cette méthode sera décrite avec tous les détails nécessaires à la page 284 et suivantes.

B) DOSAGE DE L'ACIDE SULFURIQUE A L'ÉTAT DE SULFATE DE BARYUM

Précipitation de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. — Au point de vue de l'analyse quantitative — eu égard aux méthodes de désagrégation décrites précédemment — il y a lieu de tenir compte des différentes circonstances que nous allons indiquer dans ce qui suit :

1° Si le liquide à précipiter contient de l'acide azotique ou de l'acide chlorique, ces acides doivent avant la précipitation être éliminés par

évaporation avec de l'acide chlorhydrique, parce que autrement le sulfate de baryum contiendrait de l'azotate ou du chlorure de baryum ;

2° Lorsque le sulfate de baryum est séparé d'une solution contenant beaucoup de chlorure de baryum en excès, il passe aussi un peu de ce dernier dans le précipité ;

3° En présence de sels de fer ou de potassium (et de sodium), il se trouve aussi des métaux étrangers dans le sulfate de baryum ;

4° Le sulfate de baryum précipité à froid et en solution concentrée se dépose mal et passe facilement à travers le filtre.

Le mode de travail suivant est le meilleur moyen à employer pour supprimer ou atténuer les inconvénients qui viennent d'être signalés : La solution ¹ est dépouillée de l'acide azotique (ou chlorique) en excès par évaporations répétées avec de l'acide chlorhydrique et le résidu est mélangé avec 10-20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (à 1,12 de densité). On étend ensuite avec de l'eau chaude (0,8 litre environ pour chaque gramme de sulfure) et l'on chauffe à l'ébullition dans le gobelet couvert. Maintenant, on mélange rapidement et sans interrompre l'ébullition avec un léger excès de solution de chlorure de baryum très fortement étendue et également bouillante.

Le liquide, surtout en présence de chlorures alcalins, reste alors clair pendant quelques instants, pour ensuite donner naissance à un précipité cristallin de sulfate de baryum, se déposant facilement. Lorsque la solution s'est refroidie, on ajoute goutte à goutte une solution de chlorure de baryum (1 : 10), afin de s'assurer si la précipitation est complète. La solution ainsi traitée peut être filtrée après un repos à froid de trois heures environ.

En présence de *sels de potassium*, il convient d'opérer dès le début avec un excès de chlorure de baryum de 1-2 grammes environ, mais en présence de *sels de sodium* d'en ajouter un léger excès après le refroidissement.

Filtration du sulfate de baryum. — Elle est effectuée avec un papier à filtre aussi dense que possible. Le lavage a lieu à l'eau bouillante, jusqu'à ce que le filtratum ne laisse plus de résidu sur la lame de platine ou ne donne plus la réaction du chlore.

Calcination du sulfate de baryum. — Après la dessiccation, on

¹ Si la désagrégation a été effectuée avec du carbonate de sodium et de l'azotate de potassium, on chauffe d'abord la solution avec précaution sous un verre de montre avec de l'acide chlorhydrique, jusqu'à expulsion complète de l'acide carbonique.

enlève le précipité du filtre, s'il est en grande quantité, on brûle le filtre à basse température avec un courant d'air aussi intense que possible, produit au moyen d'une lame de platine placée sur le bord du creuset et, après avoir ajouté la masse principale du précipité, on chauffe le tout au rouge clair pendant dix minutes environ, en permettant l'accès de l'air. Lorsque le précipité est en petite quantité, on le traite directement avec le filtre comme il vient d'être dit.

Avec ce mode de travail, le sulfate n'est presque jamais réduit en sulfure. Si cependant on craignait qu'il en fut ainsi, on humecterait le contenu du creuset avec quelques gouttes d'alcool, préalablement acidifié avec de l'acide sulfurique (une goutte d'acide pour 100 centimètres cubes d'alcool), on élimine l'alcool par combustion, on ajoute ensuite la masse principale du précipité et l'on calcine le tout.

Purification du sulfate de baryum. — Comme, malgré toutes les précautions que l'on puisse prendre, il arrive fréquemment que l'on ne parvient pas à obtenir du sulfate de baryum absolument pur, il est convenable de chauffer au bain-marie, dans le creuset, le précipité calciné pendant un quart d'heure environ, avec quelques centimètres cubes d'eau et trois gouttes d'acide chlorhydrique à 1,07 de densité, puis de décanter sur un petit filtre, en laissant autant que possible le précipité dans le creuset, et de répéter deux ou trois fois cette opération. Le contenu du creuset est ensuite desséché sur le bain-marie, le filtre humide y est ajouté, puis desséché dans le creuset et brûlé; enfin, le résidu est traité comme plus haut et pesé.

Une autre méthode d'essai du sulfate de baryum est la suivante : Dans le dispositif décrit à la page 258, on décompose une partie pesée (aussi grande que possible) du précipité avec de l'acide sulfurique concentré bouillant (10 centimètres cubes de H_2SO_4 concentré pour 1 gramme de $BaSO_4$), en faisant passer dans l'appareil un courant d'air lent. L'acide chlorhydrique présent distille, il est recueilli dans la solution d'argent ammoniacale et — après acidification de celle-ci à froid avec de l'acide azotique (exempt de chlore) — il est dosé sous forme de chlorure d'argent (voy. p. 223 et Analyse de la Pyromorphite).

La solution qui se trouve dans le ballon est, lorsqu'elle s'est refroidie, versée dans une grande quantité d'eau froide et, après un long repos et la clarification complète du liquide, le sulfate de baryum séparé est, comme il a été indiqué, filtré et lavé, jusqu'à ce qu'un échantillon du filtratum se volatilise sans résidu. Le mieux est de brûler le filtre

humide, parce qu'il y a dans la solution de l'acide sulfurique libre en excès, difficile à enlever par lavage. Autrement, le papier se carbonise facilement lors de la dessiccation.

Avec ce mode de travail, les sels de potassium qui peuvent être présents restent dans la solution et ils peuvent être trouvés par évaporation de celle-ci (voy. p. 298) et éventuellement dosés. Avec la quantité du précipité primitif, avec celle du chlore trouvé, celle du sulfate de baryum séparé de la solution sulfurique et enfin celle du potassium qui peut être présent, il est facile de déterminer la composition ou le degré d'impureté du sulfate de baryum, dont la pureté a été primitivement altérée.

S'il est nécessaire de déterminer la teneur en *baryum* ou en *acide sulfurique* du sulfate de baryum, on peut aussi procéder d'après la page 302.

Précipitation du baryum en présence de sels ferriques. — Le sulfate de baryum précipité en présence de sels ferriques contient presque toujours du fer, qui s'y trouve sous forme de sulfate ferrique. Si l'on calcine le précipité, du trioxyde de soufre est éliminé et, malgré l'oxyde ferrique restant dans le résidu, on trouve un poids trop faible.

Cela offre une importance spéciale pour le dosage du soufre dans les pyrites et les points, qui dans ce cas doivent attirer l'attention, ont été l'objet d'une étude approfondie.

On connaît plusieurs méthodes permettant d'éliminer les causes d'erreur en question.

1° Le fer est éliminé *avant* la précipitation de l'acide sulfurique :

a) Par désagrégation avec le carbonate de sodium et l'azotate de potassium d'après la méthode II, a;

b) Par précipitation au moyen de l'ammoniaque.

Ces deux méthodes seront décrites avec les détails nécessaires dans le Chapitre VI, à propos de l'analyse des pyrites.

2° En ajoutant un excès d'acide oxalique, on fait passer le ferricum dans une combinaison complexe (de laquelle il ne peut pas être précipité de sulfate ferrique par le chlorure de baryum) et l'on procède à la précipitation de l'acide sulfurique comme il a été indiqué plus haut.

3° On réduit le sel ferrique par le zinc ou l'acide iodhydrique en sel ferreux et l'on précipite comme on l'a indiqué.

Cependant, ces méthodes se rapportent uniquement aux cas dans lesquels il n'y a que du fer à côté d'acide sulfurique. L'influence d'autres métaux sur la précipitation n'a pas encore été étudiée d'une

façon aussi approfondie et les indications qui viennent d'être données pour l'élimination de l'erreur causée par la présence de sels ferriques (abstraction faite de la méthode 1, *a*) ne peuvent pas être appliquées telles quelles à l'analyse de sulfures contenant aussi, outre le fer, d'autres métaux.

1. — *Décomposition des sulfures métalliques par les acides.*

1. — **Cuivre, fer et soufre.**

(*Chalcopyrite ou pyrite de cuivre, cuivre panaché, chalcosine et certaines mattes cuivreuses.*)

Marche de l'analyse. — La décomposition est effectuée au moyen de l'acide azotique, de l'acide azotique et du brome ou au moyen de l'eau régale. Des parties aliquotes de la solution servent pour le dosage du soufre et des métaux. La séparation du cuivre et du fer a lieu par l'hydrogène sulfuré ; le cuivre est dosé sous forme de sulfure cuivreux, le fer à l'état d'oxyde ferrique. Les deux métaux peuvent aussi être séparés par électrolyse et dosés tels quels.

Décomposition et préparation préliminaire. — La substance, triée avec soin (voy. p. 14) et pulvérisée (voy. p. 15), est oxydée au moyen d'acide azotique fumant, comme il a été indiqué à la page 260, ou bien on emploie d'abord ce dernier acide et à la fin — dès que le soufre séparé est d'un blanc pur et en flocons — on se sert d'eau régale ou d'acide azotique et de brome. Après l'évaporation de l'acide azotique libre et plusieurs évaporations avec l'acide chlorhydrique (voy. p. 225 et 264), on reprend le résidu avec environ 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (à 1,12 de densité) et l'on ajoute aussi peu d'eau chaude que possible.

Dans le cas de la présence de gangue (quartz), on sépare celle-ci en filtrant sur un petit filtre. La solution est recueillie dans un ballon jaugé de 250 centimètres cubes¹. Après avoir lavé complètement le filtre avec le plus grand soin, avec de petites quantités d'eau bouillante additionnée d'acide chlorhydrique², on laisse refroidir le contenu du ballon, on étend jusqu'à la marque et l'on mélange bien intimement le tout.

¹ Pour cela, on ne pose jamais l'entonnoir directement sur le vase jaugé, mais il faut toujours se servir comme c'est d'ailleurs l'usage, d'un support à filtrer.

² Le chlorure ferrique ne se laisse que difficilement éliminer du papier par lavage. Le mieux est d'observer si, lors de l'addition de l'eau acidifiée d'acide chlorhydrique, le papier se colore encore en jaune.

a) *Dosage de la gangue.* — Le filtre la contenant est brûlé *humide* et le résidu pesé.

b) *Dosage du soufre.* — 100 centimètres cubes de la solution sont, après addition de 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (1,12), étendus à 400 centimètres cubes environ. Pour la précipitation et le traitement subséquent du sulfate de baryum, voyez plus haut.

c) *Dosage des métaux.*

Séparation du cuivre et du fer par l'hydrogène sulfuré. — 100 centimètres cubes de la solution sont précipités par l'hydrogène sulfuré, après addition de 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (voy. p. 225).

Dosage du cuivre sous forme de sulfure cuivreux. — (Voy. p. 226).

Précipitation du fer sous forme d'hydroxyde ferrique et son dosage à l'état d'oxyde ferrique. — Pour le dosage pondéral du fer, le sel ferreux doit toujours être transformé en sel ferrique, parce que ce sel permet de séparer le fer sous une forme pondérable. Dans le cas présent, le sel ferrique formé primitivement ayant été transformé en sel ferreux par l'action réductrice de l'hydrogène sulfuré, il doit être réoxydé. Dans ce but, le filtratum provenant de la filtration du cuivre est d'abord concentré au bain-marie à 100 centimètres cubes environ.

Oxydation du sel ferreux au moyen de l'acide azotique. — On couvre avec un verre de montre la solution qui se trouve dans la capsule, on chauffe à l'ébullition sur le brûleur à un trou et l'on ajoute goutte à goutte à l'aide d'une pipette de l'acide azotique concentré (à 1,4 de densité), jusqu'à ce que la coloration foncée, presque noire, que prend d'abord la solution, soit convertie en une teinte jaune intense¹, qu'une nouvelle addition de quelques gouttes de l'acide laisse inaltérée. On fait ensuite bouillir pendant quelques instants dans la capsule couverte, jusqu'à ce qu'on ne sente plus l'odeur de l'acide azotique, et on lave le verre de montre en faisant tomber l'eau de lavage dans la capsule.

Séparation du fer sous forme d'hydroxyde ferrique et son dosage à l'état d'oxyde ferrique. — Au liquide bouillant, on ajoute, en agitant, de l'ammoniaque diluée, jusqu'à ce qu'un excès de celle-ci se fasse reconnaître à l'odeur et que le précipité brun d'hydroxyde ferrique se soit

¹ A ce moment, il se produit un vif dégagement de gaz, par suite de la formation de bioxyde d'azote. On doit alors opérer avec beaucoup de précaution, c'est-à-dire retirer le brûleur ou en réduire la flamme, afin d'empêcher le débordement de la solution.

bien aggloméré. Dès qu'il en est ainsi, on interrompt l'ébullition. Lorsque le liquide s'est refroidi de quelques degrés, on décante *immédiatement*¹ sur un filtre filtrant rapidement. On ne verse d'abord sur le filtre que le liquide surnageant le précipité, on lave ensuite ce dernier dans la capsule avec de l'eau bouillante, puis on le porte sur le filtre, mais en laissant dans la capsule ce qui adhère fortement aux parois de celle-ci et on lave avec de l'eau bouillante complètement exempte de chlore². Ce qui reste dans la capsule est dissous dans aussi peu que possible d'acide azotique bouillant³ (densité 1,2), la petite quantité de fer que renferme la solution ainsi obtenue est précipitée par de l'ammoniaque ajoutée goutte à goutte et la capsule est chauffée au bain-marie⁴, jusqu'à ce que le précipité se soit aggloméré. On porte ensuite ce dernier sur le filtre et on lave immédiatement la capsule à l'aide de la fiole à jet, en faisant tomber l'eau de lavage sur le filtre, et on entraîne ainsi le plus souvent les dernières traces de l'hydroxyde de fer⁵.

Lorsque le précipité a été lavé à l'eau bouillante sur le filtre jusqu'à ce que le filtratum n'ait plus de réaction alcaline au tournesol, on dessèche au bain d'air. On incinère ensuite le filtre seul et, après avoir ajouté au résidu la masse principale du précipité, on chauffe le tout au rouge vif, pendant un quart d'heure environ, dans le creuset de porcelaine, en plaçant une lame de platine sur le bord du creuset⁶. Il reste de l'oxyde ferrique, Fe^2O^3 , brun noir et dense que l'on pèse dans le creuset couvert.

Séparation électrolytique du cuivre et du fer. — Cette séparation peut être effectuée avec 40 autres centimètres cubes⁷ de la solution présente. Celle-ci est évaporée dans une capsule de porcelaine, le résidu

¹ Le précipité abandonné longtemps à lui-même devient visqueux et est alors difficile à filtrer.

² En chauffant au rouge un mélange d'oxyde ferrique et de chlorure d'ammonium, il se volatiliserait du chlorure ferrique.

³ On n'emploie pas l'acide chlorhydrique, parce que l'azotate d'ammonium produit par la saturation de la solution au moyen de l'ammoniaque n'a pas besoin (contrairement au chlorure d'ammonium) d'être éliminé complètement par lavage.

⁴ Si l'on faisait bouillir, il se déposerait de nouveau facilement sur la paroi de la capsule des particules du précipité.

⁵ Si l'on remarque encore quelques traces d'hydroxyde de fer, on les enlève en essuyant la paroi de la capsule avec de petits morceaux humides de papier à filtrer exempt de cendre, que l'on jette dans le filtre.

⁶ L'oxyde ferroso-ferrique qui a pu se former sous l'influence de l'action réductrice du charbon du filtre se réoxyde en se transformant en oxyde ferrique.

De petites quantités de précipité sont calcinées en même temps que le filtre.

⁷ Voyez la note de la page 64.

est d'abord traité **au bain-marie** par l'acide sulfurique étendu et ensuite chauffé sur la tour de FINKENER, jusqu'à ce que des vapeurs d'acide sulfurique commencent à se dégager. La masse refroidie est dissoute dans un peu d'eau bouillante et le dosage du cuivre est effectué de la façon indiquée à la page 227.

Dosage électrolytique du fer. — La solution, séparée par décantation du cuivre métallique, est évaporée afin d'expulser l'acide azotique, elle est neutralisée avec précaution avec de l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'il produise un précipité, et il est ensuite procédé comme il a été pour le nickel (Méthode a, p. 233).

Dosage volumétrique du fer. — Ce dosage peut être effectué par le bichromate de potassium dans le filtratum du sulfure cuivreux, après expulsion de l'hydrogène sulfuré (voy. p. 67). Le fer peut également être titré par le permanganate de potassium, après élimination de l'acide chlorhydrique en excès au moyen d'acide sulfurique et réduction du fer. Enfin, on peut, après expulsion de l'hydrogène sulfuré en excès, oxyder la solution par le chlorate de potassium⁴ et titrer à l'aide du chlorure stanneux.

Dans la solution séparée par décantation du cuivre précipité par électrolyse, on peut aussi, après volatilisation de l'acide azotique, effectuer le dosage volumétrique du fer.

2. — Soufre, arsenic, fer.

Les minerais composés de ces trois éléments ne contiennent que peu de soufre ou environ 20 p. 100. Dans le premier cas, ils constituent la *lollingite* et la *leucopyrite* et dans le second le *mispickel* ou *fer arsénical* (arsénopyrite).

Marche de l'analyse. — Dans des parties aliquotes de la solution préparée avec l'acide azotique, on dose le soufre et les métaux. La séparation de l'arsenic d'avec le fer a lieu par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure d'arsenic est transformé par oxydation en acide arsénique, celui-ci est précipité par la mixture de magnésie, l'arséniate ammoniaco-magnésien est converti par oxydation en pyroarséniate de magnésium et ce dernier est pesé. Le fer est dosé d'après les indications données dans l'exemple précédent.

⁴ Lors de l'oxydation, on ajoute le chlorate par petites quantités à la solution bouillante, jusqu'à ce que l'odeur de chlore cesse de se faire sentir, et on évapore ensuite avec de l'acide chlorhydrique, afin de détruire le chlorate qui a pu être ajouté en excès.

Une autre méthode de séparation de l'arsenic d'avec le fer consiste à isoler l'arsenic sous forme de trichlorure volatil, en soumettant à la distillation la solution chlorhydrique, préalablement additionnée d'un agent de réduction convenable. L'arsenic est dosé volumétriquement ou comme il est indiqué plus haut, le fer également à l'état d'oxyde ferrique.

Dissolution et préparation préliminaire. — On traite la poudre fine par l'acide azotique (densité 1,52) d'après la page 260, on verse la solution dans une capsule et l'on évapore au bain-marie, en ajoutant à la fin de l'acide chlorhydrique, afin d'éliminer l'acide azotique. S'il reste un résidu insoluble, on le sépare par filtration et l'on étend la solution à 250 centimètres cubes.

Dosage de la gangue et du soufre. — (Voyez p. 268).

Séparation de l'arsenic et du fer par l'hydrogène sulfuré. — L'acide arsénique est, par l'hydrogène sulfuré, d'abord réduit très lentement et avec séparation de soufre en trioxyde d'arsenic et ce n'est qu'après qu'a lieu la séparation du trisulfure d'arsenic.

C'est pour cela qu'*avant la précipitation de l'arsenic par l'hydrogène sulfuré* on réduit de la manière suivante par l'acide sulfureux. La solution contenue dans le gobelet de verre est mélangée sur le bain-marie bouillant avec de l'acide sulfureux, ajouté peu à peu par petites quantités¹, jusqu'à ce qu'il y ait de ce dernier un excès nettement reconnaissable, qu'ensuite on élimine par chauffage au bain-marie bouillant².

Maintenant, on verse la solution refroidie, en lavant le gobelet, dans un flacon à pression³ d'environ 3/4 de litre de capacité, on étend avec une quantité d'eau suffisante pour que le volume s'élève à 250 centimètres cubes environ, et on sature avec du gaz hydrogène sulfuré. Cela fait, on retire le tube adducteur du gaz, on le lave dans le vase même intérieurement et extérieurement avec de l'eau⁴, on étend le contenu du flacon à 400 centimètres cubes environ avec de l'eau saturée

¹ La réduction est, il est vrai, aussi obtenue par le traitement ultérieur avec l'hydrogène sulfuré. Avec ce dernier, il se mélangerait cependant beaucoup de soufre au sulfure d'arsenic (As_2S_3), soufre dont la présence serait gênante, lors de la dissolution ultérieure du sulfure et de son oxydation.

² A cause de la volatilité du chlorure d'arsenic ($AsCl_3$), il n'est pas convenable d'effectuer cette élimination par ébullition.

³ Bouteille à eau minérale avec fermeture brevetée, rendue hermétique au moyen d'un anneau en caoutchouc.

⁴ S'il existe un précipité adhérent, on ne l'élimine pas, mais on met le tube de côté avec le précipité dans un gobelet de verre bien propre.

d'hydrogène sulfuré et l'on suspend le flacon fermé dans un bain-marie *tout d'abord froid*. On chauffe ensuite celui-ci *doucement*, en le portant peu à peu à l'ébullition, que l'on maintient pendant trois heures¹. Après que le flacon s'est *refroidi dans le bain-marie*, on le nettoie extérieurement, on ouvre sa fermeture, on la lave, si on le juge utile, au-dessus du filtre, on graisse légèrement le bord du flacon et on filtre dans une capsule en porcelaine sur un filtre à écoulement rapide. En procédant avec précaution, on doit pouvoir, sans avoir recours à une baguette de verre, verser directement tout d'un trait sur le filtre le liquide du flacon.

Lorsque le précipité a été autant qu'il est possible porté sur le filtre en agitant le vase après y avoir versé de l'eau pure et lorsqu'il a été complètement lavé avec ce liquide, on le fait tomber, à l'aide de la fiole à jet, du filtre, dans une petite capsule de porcelaine profonde, dont on évapore le contenu à siccité en le chauffant au bain-marie. On retourne ensuite la capsule sous l'entonnoir, puis avec aussi peu que possible d'ammoniaque chaude on dissout ce qui reste du sulfure dans le flacon, sur le tube adducteur et sur le filtre en recueillant la solution dans la capsule, on lave à l'eau bouillante et l'on évapore de nouveau le contenu de la capsule de façon qu'il ne reste plus qu'une masse seulement encore humide et ne sentant plus l'ammoniaque.

Oxydation du trisulfure d'arsenic, en vue de sa transformation en acide arsénique. — Le contenu de la capsule est maintenant traité sous un verre de montre avec de l'acide azotique à 1,52 de densité, jusqu'à oxydation complète du soufre, l'opération étant effectuée en tenant compte des indications données à la page 260. On débarrasse d'acide azotique la solution finalement obtenue en l'évaporant au bain-marie jusqu'à consistance d'acide sulfurique, on étend² avec précaution avec un peu d'eau froide, on verse la solution dans un gobelet de

¹ Lorsqu'on se sert de flacons à pression, il faut se conformer aux règles suivantes : 1° le flacon fermé avec soin n'est pas posé dans le bain-marie, mais — chargé supérieurement avec un anneau en plomb — il est suspendu à un support, de façon qu'il ne touche pas le fond du bain-marie et qu'il plonge dans le liquide jusqu'au col ; 2° il faut se munir de lunettes protectrices ; 3° le bain-marie est porté lentement à l'ébullition ; 4° il est autant que possible constamment maintenu plein jusqu'au col du flacon ; 5° l'eau projetée hors du bain par l'ébullition est remplacée par de l'eau préalablement chauffée à l'ébullition et lorsqu'on l'ajoute il ne faut pas la verser directement sur le flacon ; 6° lorsque l'expérience est terminée, on laisse refroidir le bain-marie et ce n'est que lorsqu'il est froid qu'on en retire le flacon ; 7° le travail avec le flacon à pression est effectué dans un laboratoire particulier.

² A cause de la présence de l'acide sulfurique concentré, on agite en même temps avec une baguette de verre.

verre, en lavant la capsule avec très peu d'eau et ajoutant l'eau de lavage à la solution.

Séparation de l'arsenic sous forme d'arséniate ammoniac-magnésien et son dosage à l'état de pyroarséniate de magnésium.

a) *Avec emploi du creuset de Gooch.* — La solution (100 centimètres cubes de liquide pour 25-35 centigrammes d'acide arsénique), additionnée d'ammoniaque, est mélangée avec 20 centimètres cubes de mixture de magnésie⁴ et ensuite avec 1/3 de volume d'alcool. Au bout de quarante-huit heures de repos, on filtre le précipité, en ayant soin de n'aspirer fortement avec la pompe à air que tant que coule le liquide surnageant le précipité, puis, *avant de faire tomber le précipité sur le filtre, on diminue beaucoup la pression* et on peut même à la fin supprimer la communication avec la pompe. De cette façon, le précipité conserve sa porosité et se laisse beaucoup mieux laver que lorsqu'il a été fortement tassé par une action trop énergique de la pompe. Le lavage a lieu avec un mélange de 2 volumes d'alcool concentré, 1 volume d'ammoniaque et 3 volumes d'eau, et il est continué jusqu'à ce que le filtratum, après acidification avec de l'acide azotique, ne donne plus la réaction du chlore. Le creuset est ensuite desséché au bain d'air avec son contenu (voy. p. 38) à 100-110°, après quoi il est d'abord chauffé doucement sur le brûleur à un trou², pour être finalement chauffé au rouge pendant un quart d'heure à une demi-heure sur un brûleur à six trous (sans emploi du chalumeau), en faisant arriver un courant d'oxygène.

Le pyroarséniate blanc qui reste, $Mg^2As^2O_7$, est pesé³.

b) *Avec emploi d'un filtre en papier.* — Le précipité, rassemblé sur un filtre sans plis et lavé comme il a été dit, est desséché au bain d'air et il est ensuite en majeure partie retiré du filtre. Ce qui reste sur ce dernier est dissous au moyen d'acide azotique dilué bouillant, la solu-

⁴ Préparée avec du chlorure de magnésium.

² Cela est nécessaire, afin d'expulser l'ammoniaque à une température aussi basse que possible, parce que autrement il se produirait facilement une réduction entraînant la volatilisation d'arsenic, c'est-à-dire une perte.

³ Lorsqu'il s'agit de dosages tout à fait exacts, il ne faut pas oublier qu'en présence d'acide sulfurique l'arséniate ammoniac-magnésien contient du sulfate de magnésium basique, ce qui augmente par conséquent un peu le poids du pyroarséniate de magnésium. Pour éliminer cette erreur, on dissout le précipité encore humide dans de l'acide azotique chaud dilué, on ajoute encore quelques centimètres cubes de mixture de magnésie, on sursature avec de l'ammoniaque, on mélange avec de l'alcool et l'on filtre après vingt-quatre heures de repos, après quoi on traite le précipité comme il a été indiqué.

tion étant reçue dans un grand creuset en porcelaine⁴, le filtre est lavé avec de l'eau bouillante ajoutée goutte à goutte et le contenu du creuset est évaporé complètement au bain-marie. Lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide azotique, on chauffe le creuset sur la tour de FINKENER, jusqu'à ce que son contenu brunisse et ensuite on laisse refroidir. Maintenant, on ajoute la masse principale du précipité et on transforme celui-ci, comme il a été indiqué, en pyroarséniate de magnésium.

Séparation et dosage du fer. — La solution résultant de la filtration du trisulfure d'arsenic est oxydée par l'acide azotique et précipitée par l'ammoniaque (voy. p. 268 et 269).

La marche de l'analyse doit être modifiée dans le cas de la présence d'autres métaux. Nous mentionnerons les suivants :

En présence de *petites quantités d'antimoine*, on peut oxyder par l'acide azotique, en procédant comme il a été dit, le mélange des deux sulfures précipités par l'hydrogène sulfuré, puis, après évaporation et volatilisation de l'acide azotique, mélanger avec une quantité suffisante d'acide tartrique et de chlorure d'ammonium et ensuite précipiter par la mixture de magnésic. Dans ce cas, la séparation de l'arsenic est cependant retardée par suite de la présence des sels ammoniacaux, et c'est pour cela qu'il faut laisser reposer le liquide pendant quelques jours avant de le filtrer. Le filtratum est dépouillé par chauffage de l'ammoniaque et de l'alcool, puis il est sursaturé d'acide chlorhydrique et précipité par l'hydrogène sulfuré. On traite le sulfure d'antimoine séparé d'après la page 250.

S'il y a de *grandes quantités d'antimoine*, on procède à la séparation de l'arsenic, de l'antimoine et du fer d'après la page 250. (En présence de cuivre, celui-ci se trouve alors à côté de l'antimoine et doit en être séparé par le sulfure de sodium.) Dans le cas de la présence de *cobalt* ou de *nickel*, ces métaux se trouvent dans le filtratum contenant le fer et ils sont séparés du fer et dosés d'après les indications données à la page 278. On reconnaît la présence de petites quantités de *cuivre* à la couleur bleuâtre de la solution résultant de la filtration de l'arséniate ammoniaco-magnésien. S'il n'y a pas d'antimoine, on sursature la solution par l'acide chlorhydrique, on précipite par l'hydrogène sulfuré et l'on transforme la petite quantité de sulfure de cuivre ainsi obtenue en oxyde cuivrique par calcination au contact de l'air (voy. p. 240). En pré-

⁴ L'élimination du filtre est nécessaire à cause de l'action réductrice du charbon et de la volatilité de l'arsenic.

sence d'antimoine, le mélange de sulfure d'antimoine et de sulfure de cuivre précipité par l'hydrogène sulfuré doit être mis en digestion avec une solution de sulfure de sodium. L'antimoine est alors séparé de la solution du sulfo-antimoniate de sodium, d'après la page 250 et le traitement du sulfure de cuivre est effectué d'après la page 240.

Séparation de l'arsenic d'avec le fer et d'autres métaux par distillation.

L'arsenic contenu dans une solution sous forme de trioxyde peut être volatilisé sous forme de trichlorure par distillation avec de l'acide chlorhydrique. Si l'arsenic est à l'état d'acide arsénique, ce dernier doit être préalablement réduit, ce qui peut être obtenu au moyen de différents agents de réduction. Le trioxyde d'arsenic passé à la distillation, qui se retrouve en solution chlorhydrique, peut être dosé volumétriquement par l'iode ou par la méthode pondérale.

Emploi du chlorure ferreux comme agent de réduction. — Si l'on veut effectuer d'après cette méthode la distillation de l'arsenic contenu dans le mispickel dissous, il faut l'oxyder avec le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique et la solution doit, par évaporation avec ce dernier acide, être complètement dépouillée de chlorate. Si l'on s'est servi d'eau régale, il est nécessaire, pour éliminer l'acide azotique, d'opérer comme il a été dit plus haut à la page 264. A cause de son action oxydante sur les sels ferreux et l'acide chlorhydrique, cet acide ne doit pas se trouver dans la solution.

Distillation de l'arsenic. — La solution ainsi préparée est déversée avec aussi peu d'eau que possible dans le ballon *k* (fig. 32) d'environ 500 centimètres cubes de capacité, elle y est ensuite mélangée avec 75 centimètres cubes d'une solution de chlorure ferreux saturée à froid et avec de l'acide chlorhydrique à 20 p. 100 elle est étendue à 200 centimètres cubes environ. Maintenant, on ferme le ballon au moyen du chapeau *h*, portant d'une part un tube à entonnoir s'y adaptant exactement et d'autre part le réfrigérant *i*. L'extrémité inférieure du réfrigérant s'adapte exactement dans le tube *r*, qui lui-même ferme hermétiquement le col du ballon *a*, de 3/4 de litre environ de capacité. Celui-ci est chargé préalablement de 200 centimètres cubes d'eau et il est ensuite mis en communication avec le récipient, *b* également rempli d'eau. Maintenant, on fait passer dans l'appareil un courant d'acide chlorhy-

drique gazeux¹, jusqu'à ce que la solution contenue dans le ballon n'absorbe plus rien, et, tout en faisant passer sans interruption un vif courant du gaz, on chauffe lentement à l'ébullition, après quoi on distille environ les deux tiers du liquide.

Pour le dosage volumétrique de l'arsenic, on réunit dans le ballon les deux solutions qui se trouvent dans les récipients, on neutralise le contenu du ballon avec une lessive de soude pure, on acidifie légère-

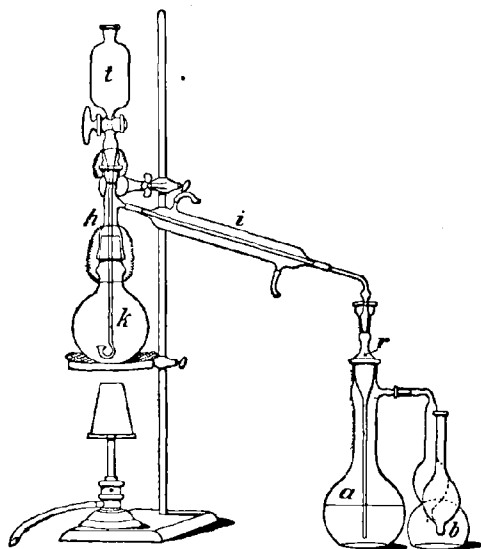


Fig. 32. — Appareil pour la distillation de l'arsenic.

ment avec de l'acide chlorhydrique, on mélange ensuite avec du carbonate de sodium (voy. p. 105) et l'on titre avec l'iode comme il a été indiqué².

La méthode ne peut être employée que lorsqu'il s'agit uniquement du dosage de l'arsenic. Pour la séparation de ce dernier d'éléments du groupe fer, elle est à peine convenable, à cause de la grande quantité de sels de fer qui est introduite dans la solution.

¹ Préparé dans un appareil de Kipp avec des morceaux aussi gros que possible de sel ammoniac sublimé et de l'acide sulfurique concentré *pur*.

² Une grande quantité de combinaisons sodiques influence la pureté et la netteté de la réaction de l'iodeure d'amidon.

Le dosage pondéral de l'arsenic dans le distillatum (précipitation par l'hydrogène sulfuré et transformation en pyroarséniate de sodium) ne serait pas préférable à la séparation directe du fer par l'hydrogène sulfuré décrite précédemment.

Emploi de l'acide sulfureux et de l'acide bromhydrique comme agents de réduction. — La solution est préparée comme il est indiqué plus haut, puis mélangée avec de l'acide chlorhydrique fumant et 1 gramme d'acide bromhydrique¹ et dans le ballon *k* (fig. 32) son volume est porté à 180 centimètres cubes environ avec le premier acide. Au lieu du tube à entonnoir *t*, le ballon porte un tube terminé supérieurement en forme d'**Y**. Dans *a*, se trouvent 300 centimètres cubes d'eau, qui sont refroidis au moyen de glace.

En faisant passer en même temps dans l'appareil un courant lent de bioxyde de soufre et un courant rapide d'acide chlorhydrique, on distille en quarante-cinq minutes jusqu'à 40 centimètres cubes, on éloigne la flamme, on réunit le contenu de *b* à celui de *a* et dans une partie aliquote, préalablement débarrassée d'acide sulfureux par ébullition, on dose l'arsenic volumétriquement comme il est indiqué plus haut².

3. — Soufre, arsenic, nickel, cobalt, fer.

Parmi les minéraux qui se composent de ces éléments, on en trouve également qui sont pauvres en soufre et d'autres riches en ce dernier. Aux premiers, appartiennent la nickeline rouge ou kupfernickel, la chloanthite, la smaltine, la skutterudite, etc. Les speiss de nickel et les produits métallurgiques analogues appartiennent aussi à cette catégorie. Le nickel antimonié sulfuré ou ullmannite et le cobalt gris ou cobaltine sont des combinaisons riches en soufre. Les quantités relatives des métaux sont extrêmement différentes.

Marche de l'analyse. — La marche de l'analyse est analogue à celle de l'exemple précédent. Après la précipitation de l'arsenic par l'hydrogène sulfuré, le filtratum est oxydé et le fer est séparé du nickel et du cobalt par l'acétate de sodium. De la solution contenant le nickel et le cobalt, on précipite ces deux métaux à l'état d'oxydes supérieurs au moyen de l'hypobromite de sodium et l'on détermine la teneur totale en nickel et en cobalt par électrolyse ou par réduction dans le courant d'hydrogène.

¹ Ou 1,5 gr. de bromure de potassium, ou 1 gramme de brome et de l'acide sulfureux.

² Ce qui a été dit pour la séparation du fer dans la note 2 de la page 276 convient aussi pour cette méthode. Mais la précipitation du distillatum par l'hydrogène sulfuré peut avoir de l'importance lorsqu'il s'agit de la séparation de l'arsenic d'avec d'autres métaux, de l'antimoine, par exemple, séparation qui peut également être très bien effectuée d'après le procédé à l'acide chlorhydrique et à l'acide sulfureux (voy. p. 294).

Dé la solution de cobalt et de nickel, on sépare le premier par l'azotite de potassium ou le nitroso- β -naphthol et on le dose à l'état de métal. La quantité du nickel est trouvée par différence.

Une autre méthode de séparation du nickel et du cobalt (agitation de la solution, préalablement additionnée de sulfocyanure d'ammonium, avec un mélange d'alcool amylique et d'éther) est décrite dans le Chapitre VI.

L'acétate ferrique basique est dissous dans l'acide chlorhydrique, le fer est séparé sous forme d'hydroxyde ferrique et dosé à l'état d'oxyde ferrique.

Dissolution et préparation préliminaire. — Comme dans l'exemple précédent, la substance réduite en une poudre fine est traitée par l'acide azotique (la cobaltine peut être facilement oxydée par l'acide azotique à 1,4 de densité), ce dernier est éliminé par l'acide chlorhydrique et la solution portée à un volume déterminé.

Précipitation et dosage du soufre et de l'arsenic. — Voyez l'exemple précédent.

Séparation du fer, du nickel et du cobalt. — Le filtratum contenant le fer, le nickel et le cobalt est concentré par évaporation dans une grande capsule, le fer est oxydé à l'ébullition par l'acide azotique et on élimine l'excès d'acide en évaporant au bain-marie *presque* jusqu'à siccité. Le résidu (qui est coloré au rouge brun, par suite de la formation de chlorure ferrique basique) est humecté avec un peu d'acide chlorhydrique dilué, puis il est chauffé au bain-marie, jusqu'à obtention d'une solution claire, et avec de l'eau froide il est étendu dans la capsule à 500 centimètres cubes.

Précipitation du fer à l'état d'acétate ferrique basique. — Au liquide froid, on ajoute, en agitant sans interruption, une solution de carbonate de sodium à 10 p. 100 environ, jusqu'à ce que la dernière goutte donne naissance à un précipité persistant. On dissout le précipité avec aussi peu que possible d'acide chlorhydrique, au liquide rouge brun foncé, on ajoute une solution d'acétate de sodium (environ 6 parties du sel pour 1 partie de fer) et l'on chauffe le mélange rapidement à l'ébullition. Dès que toute la masse bout, on éloigne le brûleur, on laisse le précipité brun d'acétate ferrique basique se déposer, on le filtre aussi chaud que possible et on le lave à l'eau bouillante.

Le précipité lavé est retourné dans la capsule à l'aide de la fiole à jet, ce qui reste adhérent au filtre est dissous par addition goutte à

goutte d'acide chlorhydrique bouillant, la solution étant également recueillie dans la capsule, l'acide en excès est de nouveau évaporé et la précipitation répétée¹.

Transformation de l'acétate ferrique basique en oxyde ferrique. — De la solution chlorhydrique² du précipité d'acétate ferrique basique, l'hydroxyde ferrique est séparé par l'ammoniaque et ensuite pesé à l'état d'oxyde ferrique.

Séparation et dosage du nickel et du cobalt. — On réunit les solutions de la filtration de l'acétate ferrique basique, puis on évapore au bain-marie jusqu'à réduction à 200 centimètres cubes environ — sans s'occuper s'il s'est séparé un léger précipité de couleur foncée, qui généralement couvre la solution sous forme d'une pellicule³ — on précipite un mélange d'oxydes supérieurs du cobalt et du nickel, en ajoutant de la lessive de soude et du brome comme il a été indiqué à la page 234. Le mélange des oxydes est ensuite réduit par chauffage dans le courant d'hydrogène d'après les indications données à la page 235 pour le nickel seul ou bien les deux métaux sont précipités ensemble par électrolyse, comme il a été indiqué pour le nickel (voy. p. 235).

Séparation du cobalt d'avec le nickel. — On dissout dans de l'acide azotique étendu exempt de chlore le mélange des métaux précipité par électrolyse, après avoir couvert avec un verre de montre la capsule où cette opération a été effectuée, puis on évapore l'acide libre, on dissout les sels secs dans l'eau bouillante, à l'aide de la fiole à jet on fait tomber la solution dans un petit gobelet de verre et l'on évapore de nouveau presque jusqu'à siccité.

Si l'on a réduit dans le courant d'hydrogène, on fait tomber le plus possible du métal dans une petite capsule en porcelaine et on pèse le

¹ Cette répétition est nécessaire, parce que le nickel et le cobalt, mais surtout le premier, se précipitent en petite quantité avec l'acétate ferrique basique. Si la teneur en fer de la substance est grande, l'opération doit être répétée jusqu'à ce qu'un échantillon du filtratum, mélangé avec quelques gouttes de soude caustique, ne donne plus de précipité noir avec l'eau de chlore ou de brome (voy. Analyse de la fonte, Chap. VI).

Comme il est formé une petite quantité de sel ferreux par la fibre du papier, il est convenable, pendant l'évaporation réitérée, de mélanger la solution de fer avec quelques gouttes d'acide azotique.

² L'acétate ferrique basique contenant du sodium ne peut pas par suite être calciné directement.

³ Ce précipité se compose d'oxydes supérieurs du cobalt, qui se forment par oxydation à l'air de la solution acétique.

creuset¹. Maintenant, on dissout également dans l'acide azotique dilué, on évapore à siccité, on reprend avec un peu d'eau additionnée de quelques gouttes de l'acide et, pour séparer l'acide silicique qui a pu rester indissous², on filtre dans un petit gobelet de verre, dans lequel la solution est de nouveau évaporée à un très petit volume.

a) *Méthode par précipitation au moyen de l'azotite de potassium.* — A la solution aussi concentrée que possible des azotates, on ajoute 3 grammes environ d'acétate de sodium pour produire une solution acétique du métal, et ensuite une solution d'azotite de potassium acidifiée par l'acide acétique (et filtrée, si c'est nécessaire). Après un repos de vingt-quatre à quarante-huit heures, le précipité jaune d'azotite de cobalt et de potassium est filtré et lavé avec une solution aqueuse saturée à froid de chlorure de potassium.

A l'aide de la fiole à jet, on fait tomber le précipité encore humide dans une capsule de porcelaine; ce qui reste sur le filtre et dans le gobelet de verre est dissous au moyen d'acide sulfurique étendu chaud, la solution étant recueillie dans la capsule, et la solution rouge, limpide est précipitée, comme il a été dit, au moyen d'une lessive de soude et d'eau de brome, après quoi le cobalt est séparé par électrolyse, également comme on l'a expliqué précédemment.

La quantité du nickel est obtenue par différence.

b) *Méthode par précipitation au moyen du nitroso-β-naphtol.* — Le nitroso-β-naphtol forme aussi bien avec le nickel qu'avec le cobalt en solution chlorhydrique des combinaisons métalliques, dont celle du cobalt est insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué, tandis que celle du nickel s'y dissout³. Pour appliquer cette réaction à la séparation des deux métaux, on évapore à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique la solution des azotates obtenue comme il a été dit, on reprend les chlorures par l'eau et l'on ajoute 4-5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. Au liquide mentionné, on ajoute une solution acétique bouillante d'une quantité pas trop petite de nitroso-β-naphtol. Lorsque le précipité s'est déposé, on essaie après le refroidissement si

¹ La dissolution de la quantité totale des métaux dans le creuset serait sans but, parce que les alliages nickel-platine et cobalt-platine qui se forment lors de la réduction sont difficilement attaquables par l'acide azotique.

² L'acide silicique provient partie des filtres employés, partie de l'hydroxyde de sodium, dont la pureté peut être altérée par cet acide. Son poids est déterminé après lavage et calcination et retranché de celui du mélange des métaux employés pour la séparation.

³ La première est la combinaison du cobalt $[C^{10}H^0 (AzO)]^2 Co$, la seconde la combinaison du nickel $[C^{10}H^0 (AzO)]^2 Ni$.

une nouvelle addition du réactif produit encore un précipité. Dès qu'il n'en est plus ainsi et que l'on a laissé encore reposer le tout à froid pendant quelques heures, on filtre et on lave d'abord avec de l'acide chlorhydrique à 12 p. 100 froid, et ensuite avec le même acide chaud, jusqu'à ce que tout le nickel soit éliminé, et on termine le lavage à l'eau bouillante.

Le précipité¹ — très volumineux avec de grandes quantités de cobalt — est porté encore humide dans un grand creuset de platine pesé, le filtre est fermé avec soin et le creuset couvert est immédiatement chauffé sur la flamme d'un brûleur à cinq trous. Lorsque le dégagement des gaz combustibles a cessé, on calcine fortement dans le creuset découvert, l'accès de l'air étant facilité au moyen d'une lame de platine placée sur le bord du creuset et continuant jusqu'à ce que le charbon soit complètement brûlé.

On calcine ensuite fortement dans le courant d'hydrogène et on pèse le cobalt métallique. Ici également, le nickel est dosé par différence.

c) *Méthode par le sulfocyanure d'ammonium.* — Voyez Chapitre IV.

Les indications suivantes se rapportent à l'analyse de matières analogues à celles dont il vient d'être question et qui, outre les métaux mentionnés, en renferment encore d'autres.

Si à côté de l'arsenic il y a aussi de l'*antimoine*, on procède comme dans l'exemple précédent (voy. p. 274 et 294). Nous devons faire remarquer à ce sujet que dans un grand nombre de nickels antimoniés sulfurés (ulmannite) on ne trouve que de l'antimoine et qu'il y a aussi un nickel antimonial naturel. Vient ensuite le traitement du sulfure d'antimoine précipité par l'hydrogène sulfuré, traitement qui est effectué d'après les indications données à la page 250.

Ce qui a été dit dans l'exemple précédent relativement à de petites quantités de *cuivre* est également applicable à l'exemple qui nous occupe.

Le *bismuth* et le *plomb*, qui se rencontrent notamment dans un grand nombre de produits métalliques désignés sous le nom de *speïss*, se trouvent avec ou sans cuivre dans le précipité produit par l'hydrogène sulfuré. Ce précipité est alors traité par le polysulfure de sodium et de la solution des sulfosels l'arsenic et l'antimoine ou l'un des métaux nommés sont précipités d'après la page 250; la séparation éventuelle des métaux est effectuée comme il est indiqué dans les

¹ La méthode est surtout employée lorsque la teneur en cobalt n'est pas très grande; autrement, la quantité du précipité produit est trop considérable.

pages 273 et 274 et leur dosage d'après la page 244 ou les pages 250 et 251.

La séparation du bismuth et du plomb a lieu d'après les méthodes décrites précédemment (p. 244). Le cuivre devrait être cherché dans le filtratum de l'oxychlorure de bismuth.

4. — Soufre et plomb.

La galène pure est une combinaison de ce genre.

1. *Dosage du soufre.* — On chauffe avec de l'acide chlorhydrique 0,2-0,3 gr. du minéral réduit en poudre fine et, d'après les indications données à la page 257, on transforme l'hydrogène sulfuré qui se dégage en sulfure d'argent et celui-ci en argent métallique. On peut aussi doser l'hydrogène sulfuré par voie iodométrique d'après la page 104¹.

D'après la théorie, il faut pour l'absorption, pour 1 partie de galène, 1,5 partie d'azotate d'argent. On fait bien d'employer 5-8 fois plus grande la quantité de ce dernier.

2. *Dosage du plomb.* — La solution de chlorure de plomb, obtenue en chauffant la poudre fine du minéral (environ 0,5 gr.) avec de l'acide chlorhydrique, est évaporée presque jusqu'à siccité au bain-marie avec addition d'acide chlorhydrique et le résidu est dissous dans une solution saturée d'acétate de sodium, mélangée de quelques gouttes d'acide acétique. Après dilution, on filtre pour séparer la gangue (quartz) qui peut être présente et du filtratum on précipite le plomb au moyen de l'acide sulfurique et un peu d'alcool.

Si la galène renferme de petites quantités de *fer*, d'*argent* et de *zinc*, on procède de la manière suivante : 1,5-2 grammes de la substance réduite en poudre fine sont oxydés dans une grande capsule avec de l'acide azotique fumant et le produit de la réaction, préalablement additionné d'acide sulfurique dilué, est évaporé, afin d'éliminer l'acide azotique. On reprend ensuite avec aussi peu que possible d'eau bouillante, on laisse refroidir, on mélange avec de l'alcool et l'on procède d'après la page 236.

Du liquide filtré, on élimine l'alcool en chauffant doucement au bain-marie, on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique et on sépare ensuite le cuivre, le fer et le zinc d'après les indications données précédemment.

¹ Les deux méthodes de dosage ne sont naturellement applicables qu'en l'absence de substances, qui, comme l'oxyde ferrique, par exemple, décomposent l'hydrogène sulfuré.

En présence d'*antimoine*, ce métal est mélangé au sulfate de plomb sous forme d'antimoniote de plomb. Dans ce cas, on enlève le précipité du filtre en s'aidant de la fiole à jet, on le dissout dans le tartrate d'ammonium additionné d'acide tartrique et l'on sépare l'antimoine et le plomb comme il a été déjà indiqué. L'antimoine est pesé sous forme de tétr oxyde, le plomb à l'état de sulfate.

Dans le cas de la présence de *quartz* et de *barytine*, ces corps restent indissous lors du traitement du précipité par l'acide tartrique et le tartrate d'ammonium. Ils sont rassemblés sur un petit filtre et, après lavage à l'eau et combustion du filtre, ils sont calcinés et pesés. Le quartz, par un traitement prolongé au moyen de l'acide fluorhydrique, est volatilisé à l'état de fluorure de silicium (voy. Analyse des silicates), la barytine qui reste est pesée et le poids du quartz est trouvé par différence.

Dans le cas de la présence de grandes quantités des métaux indiqués, la galène est analysée comme il est expliqué dans l'exemple 3 à la page 291.

5. — Soufre, antimoine et plomb.

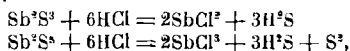
L'antimoine sulfuré ou stibine est à l'état pur du trisulfure d'antimoine (Sb^3S^3) ; il contient généralement du plomb.

1. *Dosage du soufre*. — Il est effectué comme dans l'exemple précédent.

2. *Dosage des métaux*. — On traite la solution chlorhydrique comme il a été indiqué pour l'alliage des deux métaux. En présence de cuivre et de fer, ce qui est fréquemment le cas, ces métaux se trouvent avec le sulfure de plomb. On opère alors d'après les indications données à la page 242.

Dosage volumétrique de l'antimoine. — On emploie environ 0,3 gr. de la substance, on procède comme il a été indiqué plus haut et on introduit le précipité de sulfure d'antimoine avec le filtre dans l'appareil décrit à la page 104. On décompose par l'acide chlorhydrique concentré et on dose par iodométrie l'hydrogène sulfuré dégagé. Avec la quantité de ce dernier, on calcule celle de l'antimoine¹ (voy p. 104).

¹ D'après les équations :



il est tout à fait indifférent que l'on ait décomposé du trisulfure ou du pentasulfure purs ou un mélange des deux composés ; 3 mol. H^2S correspondent toujours à 1 mol. Sb. Le soufre libre mélangé au précipité est aussi sans influence sur ce résultat.

Une autre méthode d'analyse est indiquée dans l'exemple 2 de la page 290.

2. — *Décomposition des sulfures métalliques par fusion avec du carbonate de sodium et de l'azotate de potassium.*

Cette méthode est décrite avec détails dans le Chapitre VI, à propos de l'analyse des pyrites.

3. — *Décomposition des sulfures métalliques par le chlore.*

Le principe de cette méthode a été déjà expliqué à la page 263. Nous parlerons ici tout d'abord de la façon dont se comportent les différents chlorures.

Le chlore forme des *combinaisons volatiles* avec le soufre, le sélénium, le tellure, l'arsenic, l'antimoine et le mercure et avec certains éléments qui, il est vrai, ne se rencontrent pas généralement dans les combinaisons du soufre (phosphore, bore, silicium, titane, vanadium, molybdène, tungstène, etc.).

Les chlorures métalliques *non volatils*, desquels il y a lieu de s'occuper ici, sont ceux de l'argent, du cuivre, du plomb, du bismuth, du nickel, du cobalt et du manganèse.

Toutefois, cette classification n'est que relative. Elle ne convient que pour des températures moyennes, parce que les chlorures du cuivre et du plomb sont aussi volatils au rouge.

Mais, même avec les températures modérées auxquelles ont lieu les chauffages lors de l'exécution des analyses pour la volatilisation des chlorures de soufre, d'antimoine et d'arsenic, il arrive souvent, une fois la décomposition effectuée, que certains métaux se trouvent partie parmi les chlorures volatils, partie parmi les chlorures non volatils.

C'est ce qui arrive surtout avec le chlorure ferrique, ainsi qu'avec les chlorures du zinc et du bismuth, bien que, toutefois, ces deux derniers ne se volatilisent que sous l'influence d'une plus haute température.

Appareil. — Le chlore est dégagé dans l'appareil de KIPP *a* (fig. 33) avec des cubes de chlorure de chaux¹ et de l'acide chlorhydrique² et il

¹ Ces cubes doivent autant que possible être exempts de carbonate de calcium.

² Le tube *a* entonnoir *b* de l'appareil ne descend pas jusqu'au fond de *a*. Par suite de cette disposition, la solution de chlorure de calcium formée, spécifiquement lourde, n'atteint pas les cubes de chlorure de chaux. Elle peut être évacuée par le tube-siphon *c*, et dans ce but l'entonnoir *b* est hermétiquement fermé supérieurement à l'aide d'un bouchon en caoutchouc massif et le robinet *u* est ouvert.

Si l'on n'a pas de chlorure de chaux à sa disposition, on emploie pour dégager le

passé par le tube *e* et par le robinet réglable *u* dans les *appareils d'épuration et de dessiccation*. Après avoir traversé le flacon laveur *f*, rempli d'une solution de sulfate de cuivre, afin d'absorber l'acide chlorhydrique qui peut être entraîné, il se rend dans les flacons exsiccateurs *g* et *h*, remplis tous les deux d'acide phosphorique sirupeux, pour ensuite être desséché complètement en traversant les tours à chlorure de calcium *i* et *k*, communiquant entre elles en *v* et munies des fermetures réglables *s* et *t*.

De là, le chlore passe dans l'*appareil à décomposition*. Celui-ci se compose d'un tube à boule en verre difficilement fusible. La boule *l* a une capacité de 30 centimètres cubes environ. Le tube d'entrée *q* pour le chlore a un diamètre intérieur de 3 millimètres environ et une longueur de 12 centimètres. Ce tube est d'abord horizontal sur une longueur de 15 millimètres environ, et il s'incline ensuite légèrement sur la boule. Le tube de sortie *p* a un diamètre de 11 millimètres; à une distance de 4,5 cm. de la boule, il est recourbé par en bas à angle droit et, dans le milieu de la partie descendant verticalement et longue de 14 centimètres, il est étiré sur une longueur de 4 centimètres environ, de façon à présenter en ce point un rétrécissement, ayant dans son milieu 2 millimètres de diamètre environ.

L'*appareil à absorption* se compose des deux récipients à trois boules *m* et *n*, communiquant ensemble par pénétration du tube de sortie de l'un dans le tube d'entrée de l'autre, les parties en contact étant usées à l'émeri; l'extrémité de sortie du tube à boule après y avoir été introduite conserve une mobilité suffisante, sans que toutefois il y ait un jeu trop grand. Le tube abducteur *o* sert pour entraîner hors du laboratoire le chlore en excès.

Les récipients sont remplis d'un mélange d'une solution aqueuse de deux fois environ autant d'acide tartrique¹ que le corps à essayer con-

chlore le dispositif suivant, qui est tout à fait convenable : Un ballon à parois épaisses est rempli complètement avec des morceaux de peroxyde de manganèse gros comme des noisettes, et à peu près au tiers avec de l'acide chlorhydrique brut. Après avoir versé ce dernier, on lave les couches supérieures de peroxyde de manganèse avec un peu d'eau. On empêche ainsi que plus tard il ne se volatilise avec le chlore une grande quantité d'acide. Pour produire le dégagement du gaz, on chauffe doucement le ballon, en plaçant ce dernier dans un bain-marie. Audessous du ballon, on met un peu de feutre ou une matière analogue, afin qu'il ne repose pas immédiatement sur le fond du bain. Le ballon porte un tube avec robinet, afin de permettre de régler le dégagement gazeux. De l'ajutage latéral que porte le ballon, part un tube recourbé par en bas à angle droit et qui peut aussi être fermé à l'aide d'un robinet; ce tube plonge dans une lessive de soude et sert pour régler le courant gazeux ou pour l'absorption éventuelle du chlore.

¹ Afin d'empêcher la séparation de pentoxyde d'antimoine hydraté. S'il n'y a pas d'antimoine, on n'ajoute pas, naturellement, d'acide tartrique.

tient d'antimoine et de 6-10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (à 1,19 de densité). Ce mélange est réparti dans les deux récipients et étendu avec une quantité d'eau suffisante pour que les boules moyennes soient juste obstruées.

La pesée de la substance a lieu de la façon suivante : Le tube à boule nettoyé avec soin, puis lavé et ensuite desséché avec de l'alcool et de

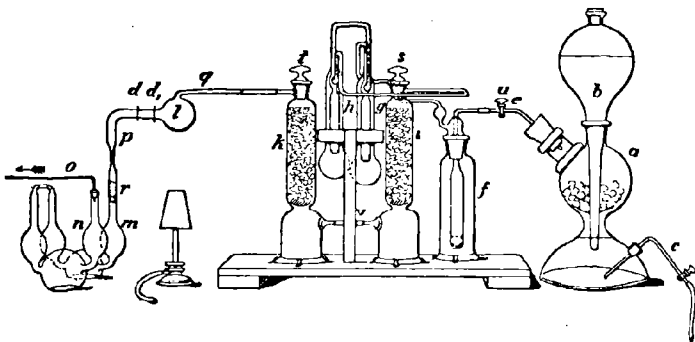


Fig. 33. — Appareil pour la décomposition des sulfures métalliques par le chlore.

l'éther, est d'abord pesé vide, après avoir séjourné pendant un quart d'heure environ dans la cage de la balance. Dans ce but, il est suspendu dans une position aussi horizontale que possible au crochet du plateau



Fig. 34. — Tube à boule *plq* de l'appareil pour la décomposition des sulfures métalliques par le chlore (fig. 33).

de la balance, à l'aide d'un fil de platine attaché autour de *p* en *d* et *d*₁. On retire ensuite le tube à boule de la balance, puis on le place dans la position représentée par la figure 34 et par le tube *q* on déverse la substance finement pulvérisée de façon que la poudre se rassemble immédiatement devant la boule. En tournant le tout, la poudre tombe sur le fond de celle-ci, après quoi, en frappant quelques coups et inclinant l'appareil, on fait tomber dans la boule ce qui reste dans le tube *q*, en faisant toujours

en sorte qu'il ne pénètre aucune particule de la substance dans le tube *p*. On remet alors l'appareil en position horizontale et, après avoir nettoyé complètement le tube *q*, en l'essuyant avec une fine barbe de plume, et on le pèse de nouveau en procédant comme il a été dit.

Pratique de l'analyse. — Après que le tube à boule a été relié à l'appareil à dessiccation¹, on introduit le tube *p* dans un bout de tuyau

¹ Toutes les pièces de l'appareil sont réunies entre elles à l'aide de tuyaux en

en caoutchouc placé préalablement sur m et qui doit former une fermeture hermétique : le tube p ayant été poussé à une profondeur suffisante dans le premier récipient, on ouvre les robinets t et s tout à fait, et le robinet n seulement assez pour qu'il pénètre dans l'appareil un courant lent de chlore, dont les bulles traversant f doivent pouvoir être comptées facilement.

L'appareil se remplit peu à peu de chlore et dès que ce gaz arrive au contact de la substance, celle-ci commence en général à se décomposer. Elle peut alors s'échauffer — et souvent très fortement — et il se forme en même temps des vapeurs visibles des chlorures.

A partir de ce moment, il faut régler avec le plus grand soin le courant gazeux. S'il est trop fort, des vapeurs des chlorures volatils traversent les récipients sans être absorbées. S'il est trop faible ou s'il y a une forte absorption du gaz par suite de la décomposition, le liquide des récipients peut remonter et l'air pénètre dans l'appareil, raison pour laquelle il est convenable de choisir le tube abducteur o très long ou de le faire arriver dans un grand flacon.

On continue sans interruption de faire passer le courant gazeux avec l'intensité qu'il convient et cela jusqu'à ce que les récipients m et n soient complètement remplis de chlore¹ et que la boule ait complètement cessé de s'échauffer. Maintenant, on commence à séparer par chauffage les chlorures volatils d'avec ceux qui le sont difficilement ou pas du tout. On procède à cet effet de la manière suivante — tout en faisant passer également sans interruption le courant de chlore : En chauffant avec le brûleur, dont on fait mouvoir la flamme de côté et d'autre, on chasse les chlorures vers p et de là au-dessous du rétrécissement. En frappant doucement, on fait tomber de temps en temps les masses solides dans le récipient et on évite l'obstruction de la partie la plus étroite du tube.

Lorsque, à la suite d'un chauffage prolongé (*non poussé jusqu'au rouge*) de la boule, il ne se forme plus de sublimés dans la partie adjacente du tube² et que ceux qui se sont rassemblés plus loin ont été à l'aide de la flamme chassés dans les récipients, on cesse de chauffer la

caoutchouc noir bouillis dans une lessive de soude et de façon que le verre touche le verre. Les tuyaux en caoutchouc rouge contiennent du sulfure d'antimoine.

¹ Si du chlorure de soufre était passé dans les récipients, avant que ceux-ci ne soient complètement remplis de chlore, il ne serait pas décomposé avec formation d'acide sulfurique, mais avec séparation de masses de soufre visqueuses, qui se laissent difficilement oxyder.

² Le chlorure ferrique, dont la volatilisation complète est difficile à obtenir, peut être reconnu à la couleur brune caractéristique des vapeurs.

boule et l'on attend qu'elle se soit refroidie. Ensuite, *pendant que l'on entretient un vif courant de chlore*, on détache le tube par fusion de sa partie rétrécie à l'aide d'un brûleur simple.

Le temps qui est nécessaire pour la décomposition complète d'une combinaison sulfurée d'après cette méthode, de même que le degré de la température à employer, varie avec la nature de la combinaison à analyser. Les cuivres gris, la bournonite, la pyrargyrite, la proustite, en général les sulfosels de l'arsenic et de l'antimoine qui se rencontrent dans la nature, sont décomposés le plus facilement — en une ou deux heures environ. En outre, il se produit toujours un échauffement lors de leur analyse et — sans apport de chaleur de l'extérieur — leur décomposition est complète, de sorte que le chauffage ultérieur a uniquement pour but de séparer les uns des autres les chlorures formés. Certains produits métallurgiques, comme les speiss, les mattes, etc., ne peuvent être décomposés que très incomplètement et très lentement à la température ordinaire. Ils exigent une très longue action du chlore gazeux, secondée par le chauffage.

L'expérience terminée, on abandonne à eux-mêmes pendant vingt-quatre heures les récipients reliés entre eux, mais après avoir fermé hermétiquement au moyen d'un bouchon l'orifice de sortie de *n*. Pendant ce temps, les chlorures solides qui se trouvent dans le petit tube effilé *r* se dissolvent généralement. Si cela ne se produit pas spontanément, on met le liquide en contact avec eux en inclinant le récipient *m*. Lorsque les vapeurs ont disparu, on place sur le tube *r* un tuyau souple, que l'on met en communication avec un appareil à acide carbonique, on casse la pointe dans le tuyau, on remplace le bouchon par un petit entonnoir et l'on déplace le chlore contenu dans les récipients au moyen d'acide carbonique.

Le liquide est placé dans une capsule, puis il est évaporé après addition de 4 grammes de chlorure de potassium¹ et il est versé dans un ballon jaugé, la capsule étant lavée et l'eau de lavage ajoutée dans le ballon. On dose ensuite dans une partie aliquote le soufre et les métaux, en procédant comme il sera dit dans les différents exemples.

On coupe le tube à boule à l'extrémité fermée par fusion, et on chasse le chlore en y faisant passer un courant d'air. On le coupe ensuite en *d* et l'on fait entrer son contenu en solution avec de l'acide chlorhydrique concentré bouillant (à cet effet, on place le tube dans une capsule de porcelaine profonde). En présence de cuivre, il est convenable d'ajouter

¹ Cela est nécessaire pour empêcher la volatilisation de certains chlorures, comme ceux de l'antimoine et du mercure (voy. p. 133, note 4).

un peu d'acide azotique pour l'oxydation du chlorure cuivreux. S'il y a du plomb, le chlorure de plomb ne se dissout qu'avec une forte dilution, et dans le cas de la présence d'argent le chlorure reste indissous. La séparation et le dosage des métaux seront également décrits ultérieurement.

1. — Soufre, antimoine, argent (arsenic).

L'argent rouge antimonial ou pyrargrite, l'argent rouge arsénical ou proustite, la stéphanite et la miargyrite sont des minéraux renfermant ces éléments. (On rencontre souvent un peu de cuivre et de fer, qui sont dosés d'après les indications données dans l'exemple 2.)

La décomposition a lieu avec une grande facilité : le chlorure d'argent reste dans le tube. Dans le récipient, se trouvent l'antimoine et l'acide sulfurique.

Dosage de l'argent et de la gangue. — Comme le chlorure d'argent se laisse souvent difficilement retirer du tube à boule, il est convenable de le transformer en métal par chauffage à basse température (le chlorure ne doit pas commencer à fondre) dans un courant d'hydrogène pur¹ et de dissoudre ensuite dans l'acide azotique dilué l'argent ainsi obtenu.

La gangue qui peut être présente est séparée par filtration, lavée et pesée ; l'argent est séparé sous forme de chlorure et dosé.

Dosage électrolytique de l'argent. — Pour ce dosage, le chlorure d'argent est réduit à l'état de métal, celui-ci est dissous dans l'acide azotique et l'excès de ce dernier est complètement volatilisé. La solution aqueuse de l'azotate, qui doit contenir tout au plus 0,5 gr. d'argent, est mélangée avec 1/3 de son volume d'ammoniaque à 0,96 de densité et 1/20 de son volume d'une solution de sulfate d'ammonium à 10 p. 100 et elle est électrolysée à chaud avec un courant de $ND_{100} = 0,02 - 0,05$ amp. Le précipité, lavé avec soin après l'interruption du courant, est traité comme il a été indiqué à la page 227.

Dosage de l'antimoine et de l'acide sulfurique. — Après avoir évaporé le contenu du récipient et l'avoir étendu à 250 centimètres cubes, on effectue ce dosage en prélevant deux échantillons de la solution de chacun 100 centimètres cubes et précipitant l'un par l'hydrogène sulfuré, l'autre par le chlorure de baryum.

S'il y a de l'arsenic, celui-ci se trouve dans le liquide du récipient.

¹ Voyez la note 1 de la page 235.

Pour le séparer d'avec l'antimoine et le doser, on procède d'après la page 293 ou 294.

2. — Soufre, antimoine, plomb, cuivre, fer.

Ces corps simples forment les éléments d'un grand nombre des sulfosels naturels. Dans la bournonite, la wolfsbergite ou chalkostibite, la berthierite, etc., il y a de grandes quantités de cuivre, des quantités moindres se trouvent dans la zinckénite, la jamesonite, la boulange-rite, etc.

Les chlorures du plomb et du cuivre, ainsi que la majeure partie du chlorure ferrique restent dans le tube, et l'on trouve dans le récipient l'acide sulfurique, l'antimoine et le reste du fer.

Analyse des chlorures non volatils du plomb, du cuivre et du fer. — A l'aide d'acide chlorhydrique et quelques gouttes d'acide azotique on les dissout à chaud en procédant comme il a été indiqué, et au bain-marie on évapore le liquide *presque jusqu'à siccité*. On dissout le résidu à l'aide d'acétate de sodium et d'un peu d'acide acétique, et l'on précipite le *plomb* par l'acide sulfurique. Le filtratum est évaporé jusqu'à ce que l'acide sulfurique commence à se volatiliser et après addition de quelques gouttes d'acide azotique on précipite le *cuivre* par électrolyse. Le liquide séparé du cuivre est évaporé après addition d'acide azotique et le *fer* est précipité par l'ammoniaque.

Analyse des chlorures volatils. — Dans des parties aliquotes, on dose l'acide sulfurique et l'antimoine comme il a été indiqué dans l'exemple précédent.

Le filtratum contenant le *fer* est concentré par évaporation, puis sursaturé avec de l'ammoniaque et précipité par le sulfure d'ammonium¹. Lorsque le sulfure s'est bien déposé et que le liquide surnageant est coloré en jaune², on filtre autant que possible à l'abri du contact de l'air et on lave avec de l'eau, à laquelle on a ajouté un peu de sulfure d'ammonium. S'il n'y a que de petites quantités de sulfure de fer, on calcine après dessiccation dans le creuset de porcelaine, et l'on obtient de l'oxyde ferrique. Des quantités un peu grandes doivent être dissoutes dans l'acide chlorhydrique et précipitées par l'ammoniaque, après oxydation au moyen d'acide azotique³.

¹ Comme il y a de l'acide tartrique, on ne peut pas précipiter par l'ammoniaque.

² S'il vient à se produire une coloration verte, on ajoute un peu de chlorure d'ammonium (voy. la note 2, p. 241).

³ Lors du calcul de la quantité pour 100 de fer, il ne faut pas oublier que ce métal n'a été dosé que dans une partie aliquote du *distillatum*.

3. — Soufre, arsenic, antimoine, mercure, argent, plomb, cuivre, fer, zinc (bismuth, cobalt, nickel).

Les *cuivres gris* sont des combinaisons dans lesquelles se rencontrent ces éléments. Ceux qui ne renferment pas d'antimoine sont aussi exempts d'argent. Dans quelques-uns se trouve du mercure et un assez grand nombre contiennent un peu de nickel et de cobalt. On constate également quelquefois la présence de petites quantités de bismuth.

Contenu du tube à boule : Les chlorures de l'argent, du plomb (du bismuth), du cuivre et une partie de ceux du zinc et du fer. — *Contenu du récipient* : Acide sulfurique et combinaisons de l'arsenic, de l'antimoine, du zinc, du fer (du cobalt et du nickel).

Analyse des chlorures non volatils.

a) *En l'absence de bismuth.* — Avec de l'acide chlorhydrique et un peu d'acide azotique, on dissout le contenu du tube à boule en le retirant ainsi de ce dernier; on étend la solution obtenue et on laisse le chlorure d'argent se déposer¹. Le chlorure d'argent, séparé par filtration et lavé, peut contenir du quartz ou d'autres substances étrangères. Il est dissous sur le filtre dans de l'ammoniaque chaude et le poids du résidu est déterminé. La solution ammoniacale de chlorure d'argent est acidifiée avec de l'acide azotique étendu et, après l'addition d'acide chlorhydrique, l'argent est précipité sous forme de chlorure et pesé.

Le liquide séparé par filtration du chlorure d'argent est évaporé presque jusqu'à siccité. Le résidu est repris avec de l'acétate de sodium et de l'acide acétique et de la solution le plomb est séparé à l'état de sulfate. Après l'évaporation de l'acide acétique et l'addition d'un peu d'acide azotique, on précipite le cuivre par électrolyse. La solution séparée du précipité de cuivre contient le zinc et le fer; elle est concentrée et, suivant la quantité du fer présent, on sépare les deux métaux par l'ammoniaque, d'après la page 242, ou on opère comme il suit.

De la solution évaporée et oxydée, on précipite les deux métaux par le carbonate de sodium (voy. p. 229), on dissout le contenu du filtre dans l'acide chlorhydrique et on évapore à un petit volume, afin d'effectuer de la façon suivante la *séparation du zinc et du fer par l'hy-*

¹ Si une partie est adhérente à la paroi de la boule, on chauffe dans le courant d'hydrogène, on dissout le métal dans l'acide azotique étendu et on réunit la solution au liquide principal.

drogène sulfuré. Dans le gobelet de verre, on ajoute du carbonate de sodium en quantité juste suffisante pour produire un précipité, puis 2 centimètres cubes d'acide sulfurique normal et l'on traite la solution par l'hydrogène sulfuré, exactement comme il a été indiqué pour la séparation du zinc et du nickel.

Le zinc est pesé sous forme de *sulfure* ; de la solution provenant de la filtration du sulfure de zinc, le fer est, après oxydation au moyen d'acide azotique, précipité par l'ammoniaque et pesé à l'état d'oxyde ferrique. Dans le cas de la présence de *nickel* et de *cobalt*, on ne précipite pas le fer par l'ammoniaque, mais par l'acétate de sodium et dans le filtratum on dose le nickel et le cobalt, en se basant sur les indications données aux pages 279 et suivantes.

b) *En présence de bismuth.* — La marche de l'analyse diffère du cas précédent en ce que, après la séparation du chlorure d'argent, il faut tout d'abord séparer et doser le plomb et le bismuth d'après la page 244 et suivantes. Dans le liquide résultant de la filtration de l'oxychlorure de bismuth, se trouvent le cuivre, le zinc et le fer. Après l'évaporation de l'acide chlorhydrique, on procède comme il a été indiqué précédemment.

Analyse des chlorures volatils. — Le contenu du récipient est concentré avec addition de chlorure de potassium, il est étendu à un volume déterminé et l'acide sulfurique et les métaux sont dosés dans des parties aliquotes.

Séparation du mercure d'avec l'arsenic, l'antimoine, le fer et le zinc par l'acide phosphoreux, et dosage du mercure sous forme de chlorure mercureux. — La solution s'élevant à 100 centimètres cubes environ est mélangée avec de l'acide phosphoreux⁴. Il se produit, ce qui peut n'avoir lieu qu'au bout de quelque temps, un précipité de chlorure mercureux, qui après un repos de vingt-quatre heures à la température de l'appartement est rassemblé sur un filtre pesé (voy. p. 30 et 38) et lavé avec de l'eau à la température ordinaire, à laquelle on a ajouté au début quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Le filtre avec son contenu est desséché à 100°. La différence de poids fait connaître la

⁴ A la place de l'acide phosphoreux pur, on emploie avantageusement un mélange acide, qui est obtenu par oxydation lente du phosphore à l'air humide. Dans ce but, on met dans une petite capsule remplie d'eau un petit bâton de phosphore en le posant de façon que la moitié se trouve au-dessus de l'eau, par conséquent dans l'air ; la petite capsule étant placée dans une capsule plus grande, on met au-dessus de la première un gobelet de verre de façon qu'il ne touche pas partout la capsule, mais que l'air puisse y pénétrer par les intervalles laissés libres.

quantité du chlorure mercurieux présent, quantité avec laquelle on calcule le poids du mercure.

Séparation de l'arsenic d'avec les autres métaux précipitables en solution acide par l'hydrogène sulfuré. — S'il s'agit de séparer l'arsenic des autres métaux précipitables en solution acide par l'hydrogène sulfuré, surtout de l'antimoine et de l'étain (qui comme l'arsenic forme des sulfosels solubles), on peut procéder de différentes manières. Nous décrirons ici en premier lieu une méthode qui repose sur ce fait, que le sulfure d'arsenic est plus difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique que les autres sulfures, et nous utiliserons ensuite la méthode par distillation avec le bioxyde de soufre et l'acide bromhydrique déjà mentionnée précédemment (p. 277).

a) *Séparation de l'arsenic d'avec l'antimoine, le fer et le zinc à l'aide de l'hydrogène sulfuré et de l'acide chlorhydrique fumant.* — La solution provenant de la filtration du chlorure mercurieux est évaporée à un petit volume¹ et elle est ensuite mélangée avec un grand excès d'acide chlorhydrique à 1,19 de densité, de façon que dans la solution il y ait un pareil acide à 1,12 de densité. Le liquide est maintenant traité de façon continue, à la température ordinaire, par le gaz hydrogène sulfuré, dont le courant est interrompu après une action de plusieurs heures et le gobelet de verre (dans lequel est laissé le tube adducteur du gaz) est placé sous une petite cloche fermant hermétiquement. Si, au bout de plusieurs heures de repos, le contenu du vase sent encore l'hydrogène sulfuré, on procède à la filtration, mais, s'il n'en est pas ainsi on recommence les opérations décrites.

La filtration a lieu dans un creuset de Gooch² (sans la plaque perforée) et à cet effet, le précipité n'est porté dans le creuset qu'après plusieurs décantations avec de l'acide chlorhydrique concentré, qui a été préalablement saturé avec de l'hydrogène sulfuré. Le précipité étant amorphe obstruerait rapidement le filtre, sans cette précaution. Lorsque finalement le précipité se trouve dans le creuset, on aspire, afin de le sécher, et on lave d'abord avec de l'acide chlorhydrique à 1,19 de densité et

¹ Avec cette méthode, l'acide azotique ne doit en aucune circonstance être présent. Il est vrai qu'ici ce n'est pas le cas. Si cependant cet acide était présent, il faudrait l'éliminer par plusieurs évaporations avec de l'acide chlorhydrique, en ajoutant éventuellement du chlorure de potassium.

² Si l'on n'a pas de creuset de Gooch à sa disposition, on se sert pour la filtration d'un entonnoir dont la pointe est bouchée avec de l'amiante étalé sur une toile de platine ou bien on emploie le tube-filtre décrit à la page 252. Pour le lavage et la dissolution, on procède comme il est dit plus haut.

ensuite complètement avec de l'acide plus faible (à 1,12). Le sulfure d'arsenic est ensuite reporté du filtre dans le gobelet de verre employé pour la précipitation, il est complètement dissous avec de l'ammoniaque et le résidu, composé d'amianté et — éventuellement — de soufre libre, est séparé par filtration. Maintenant, on porte le mélange presque à siccité dans une capsule de porcelaine⁴, on oxyde le résidu avec de l'acide azotique et l'on précipite l'arsenic sous forme d'arséniacé ammoniacal-magnésien, pour le peser à l'état de pyroarséniacé de magnésium.

b) *Séparation de l'arsenic d'avec l'antimoine, le fer et le zinc, d'après la méthode par distillation.* — On procède d'après les indications données à la page 277, mais on répète l'opération trois fois au moins. Les produits de distillation réunis sont concentrés à un volume convenable, opération durant laquelle on ajoute sans interruption de l'eau de chlore; l'arsenic est ensuite précipité par l'hydrogène sulfuré et pesé sous forme de pyroarséniacé de magnésium.

Dosage de l'antimoine, du zinc et du fer.

a) *Après emploi de la méthode a.* — La solution provenant de la filtration du sulfure d'arsenic est versée, du flacon où elle a été aspirée, dans un gobelet de verre; le premier est lavé avec de l'acide chlorhydrique, le liquide étant ajouté dans le gobelet, et le tout est fortement étendu d'eau. Dans la plupart des cas, il se produit alors (parce que l'équilibre entre l'acide chlorhydrique concentré, l'hydrogène sulfuré dissous et les sels métalliques est rompu par la dilution) un précipité des autres sulfures métalliques précipitables en solution acide. Pour plus de sécurité, on termine cependant leur séparation en faisant passer dans le liquide un nouveau courant d'hydrogène sulfuré.

Séparation de l'antimoine d'avec le zinc et le fer. — Le sulfure d'antimoine précipité au moyen d'un traitement prolongé par l'hydrogène sulfuré est, après qu'on a fait passer un courant d'acide carbonique, séparé par filtration et transformé en tétroxyde d'antimoine.

Séparation du zinc et du fer. — Le filtratum qui est maintenant obtenu est évaporé jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique en excès soit

⁴ Lorsqu'on évapore la solution fortement ammoniacale, il se forme à une certaine concentration à la surface de la solution une pellicule de sulfure, qui gêne la volatilisation ultérieure du liquide. On doit alors brasser continuellement avec une baguette de verre courte et, l'évaporation achevée, on laisse la baguette dans la capsule lors de l'oxydation subséquente avec de l'acide azotique fumant.

autant que possible expulsé, et après sursaturation par l'ammoniaque il est précipité par le sulfure d'ammonium¹.

Les sulfures du *zinc* et du *fer*, lavés avec du sulfure d'ammonium dilué, sont dissous dans de l'acide chlorhydrique chaud, le fer est transformé en sel ferrique par oxydation avec de l'acide azotique, l'acide est autant que possible volatilisé et le zinc et le fer sont séparés comme il a été indiqué pour les chlorures non volatils.

b) *Après emploi de la méthode b.* — Le résidu de la distillation est étendu, l'antimoine est précipité par l'hydrogène sulfuré et l'on opère alors comme il est indiqué en *a*.

4. — Soufre, cuivre, fer, plomb et zinc.

Ces éléments se rencontrent, avec une quantité de plomb relativement faible, dans nombre de *mattes cuivreuses*, où souvent aussi ils se trouvent avec du manganèse, du nickel et du cobalt. Ils sont également contenus dans les *mattes plombeuses*, mais alors le plomb et le fer prédominent et souvent on y rencontre aussi de l'antimoine, de l'arsenic et d'autres métaux. Pour analyser ces mélanges complexes, le mieux est d'avoir recours à la décomposition dans le courant de chlore.

La marche de l'analyse se déduit de ce qui a été dit précédemment. Dans le cas de la présence de manganèse et d'autres métaux non traités jusqu'ici, on pourra facilement, en se servant des tables, combiner la marche de la séparation.

C. — SULFATES

A. — GÉNÉRALITÉS

Les méthodes d'analyse des sulfates diffèrent suivant la manière dont ceux-ci se comportent avec les dissolvants.

I. Précipitation et dosage de l'acide sulfurique.

a) *Sulfates solubles dans l'eau (thénardite, mirabilite, epsomite, kainite, halòtrichite, aluns, vitriols, etc.)*. — On précipite, d'après les

¹ La séparation par le sulfure d'ammonium est indispensable à cause de la présence de l'acide tartrique et elle serait aussi nécessaire même en l'absence de ce dernier, parce que l'acide phosphorique présent doit être éliminé avant la précipitation du fer.

Comme on n'analyse qu'une partie aliquote des chlorures volatils, il n'est pas possible de réunir la solution contenant le fer et le zinc, qui reste ici avec celle que l'on obtient lors de l'analyse du contenu du tube.

indications données à la page 264, en ajoutant une solution étendue et bouillante de chlorure de baryum à la dissolution bouillante du sulfate très étendue et mélangée avec de l'acide chlorhydrique. On ne doit pas employer l'acide chlorhydrique lorsque la substance soumise à l'essai renferme du chlore, qui devra être ultérieurement dosé ; on se sert alors pour la précipitation d'acide acétique et d'acétate de baryum, mais jamais d'acide azotique et d'azotate de baryum, pour les raisons indiquées précédemment.

b) *Sulfates insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides (sulfates basiques, par exemple, l'aluminite (websterite), la brochantite, etc.).* — Ils sont dissous, autant que cela est possible, dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique est dosé comme il a été indiqué. Si l'emploi de l'acide chlorhydrique est impossible et si l'on doit se servir de l'acide azotique, il faut d'abord, si c'est possible, éliminer le métal de la solution. Du liquide filtré, on chasse ensuite l'acide azotique par évaporation avec de l'acide chlorhydrique et maintenant on effectue la précipitation de l'acide sulfurique.

c) *Sulfates difficilement solubles ou insolubles dans l'eau et dans les acides (barytine, célestine, gypse, anhydrite ou karsténite).* — Ils doivent être désagrégés avec du carbonate de potassium et de sodium (voy. p. 21) ; la masse fondue est ensuite épuisée avec de l'eau et le sulfate alcalin entré en solution est, après acidification avec de l'acide chlorhydrique, décomposé, comme il a été expliqué, par le chlorure de baryum. Les carbonates et les oxydes restent (voy. l'exemple 2) ¹.

Les sulfates de calcium et de strontium peuvent aussi, après une digestion prolongée avec une *solution* de carbonate de potassium, de sodium ou d'ammonium, être complètement décomposés.

On a déjà dit précédemment que la nature des métaux présents dans la solution exerce de l'influence sur la pureté du sulfate de baryum obtenu avec ces méthodes.

II. Dosage des éléments combinés avec l'acide sulfurique.

Le mode de dosage de ces éléments varie avec leur nature. Dans nombre de cas, il est possible de l'effectuer dans un échantillon particulier de la substance, sans élimination préalable de l'acide sulfurique, parce que celui-ci n'exerce aucune influence sur le choix de la mé-

¹ Lors de la décomposition du sulfate de plomb, une partie du plomb passerait dans la solution sous forme de plombate de potassium et pourrait en être précipité au moyen d'un courant d'acide carbonique.

thode à employer pour le dosage de ces corps (voy. l'exemple 1 et les exemples de la section précédente).

Dans d'autres cas, les métaux doivent être préalablement éliminés (voy. l'exemple 2).

B. — EXEMPLES

1. — Alun.

Nous choisissons un mélange isomorphe de sulfate d'aluminium et de potassium et de sulfate d'aluminium et d'ammonium, par conséquent $n\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O} + m(\text{AzH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$, qui a été obtenu en faisant cristalliser ensemble des quantités équimoléculaires des deux composants ¹.

Il s'agit du dosage direct de l'aluminium, du potassium, de l'ammonium et de l'acide sulfurique, tandis que l'eau est déterminée indirectement par différence. (Pour les calculs, voy. Chapitre VII.)

Marche de l'analyse. — L'aluminium est séparé sous forme d'hydroxyde d'aluminium au moyen de l'ammoniaque et pesé à l'état d'oxyde d'aluminium.

Dans le filtratum, on dose le potassium sous forme de sulfate.

Dans des échantillons particuliers, on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum et on dose l'ammoniaque de la manière suivante : On l'expulse par distillation avec une lessive de soude, on recueille le gaz dans de l'acide chlorhydrique et on transforme le chlorure d'ammonium en chloroplatinate d'ammonium. Ce dernier est converti en platine par calcination, et avec le poids de ce dernier on calcule l'ammoniaque ou l'ammonium.

Dissolution et préparation préliminaire. — Une grande quantité de la substance (environ 3-5 grammes) est dissoute dans l'eau dans un ballon jaugé ² et le volume est porté à 250 centimètres cubes, et les différents essais sont effectués chacun sur 50 centimètres cubes de la dissolution.

1. — Séparation et dosage de l'aluminium et du potassium.

a) *Précipitation de l'aluminium sous forme d'hydroxyde d'aluminium et son dosage à l'état d'oxyde.* — La solution étendue à 100 cen-

¹ Voyez relativement au choix de l'exemple l'observation faite dans la note de la page 220.

² Pour la préparation de la solution, voy. p. 64, dernier alinéa.

timètres cubes environ est chauffée à l'ébullition dans un gobelet de verre couvert¹, le brûleur est éloigné, le verre de montre lavé et maintenant, en agitant, de l'ammoniaque est versée goutte à goutte dans la solution, jusqu'à ce que le liquide en dégage une faible odeur². On chauffe de nouveau à l'ébullition et l'on ajoute ensuite goutte à goutte de l'acide acétique étendu, jusqu'à ce que la solution soit neutre au tournesol³. On interrompt alors l'ébullition et l'on filtre le liquide aussi chaud que possible sur un très bon filtre, afin d'isoler le précipité qui s'est déposé. A cet effet, on ne verse d'abord autant que cela est possible que la solution et on effectue le lavage avec de l'eau bouillante autant que possible dans le gobelet de verre. A la fin, on porte le précipité sur le filtre, avec un peu de papier exempt de cendre, on essuie ce qui est resté adhérent à la paroi du gobelet, on jette également ce papier dans le filtre et on lave à l'eau bouillante, jusqu'à ce qu'un essai du filtratum se volatilise sans résidu. Lors du lavage, il faut avoir soin de tenir le filtre toujours plein d'eau chaude.

Le précipité desséché, fortement recroquevillé, est brûlé avec le filtre et fortement calciné⁴. L'oxyde d'aluminium blanc obtenu, Al_2O_3 , est pesé dans le creuset couvert.

b) *Dosage du potassium*. -- Le filtratum, recueilli dans une capsule en porcelaine, est d'abord évaporé complètement au bain-marie et le résidu est chauffé sur la tour de FINKENER, d'abord avec précaution et à la fin fortement. Les sels ammoniacaux qui restent sont complètement expulsés⁵ sur une flamme que l'on fait passer et repasser sous le vase et le charbon (provenant de substances organiques contenues dans l'ammoniaque) est éliminé par combustion. Maintenant, on dissout le contenu refroidi de la capsule dans aussi peu que possible d'eau chaude⁶ et l'on verse le liquide, en lavant la capsule, dans une capsule en platine plate d'environ 75 centimètres cubes de capacité. Dans cette

¹ Il est préférable de se servir d'une grande capsule en platine.

² Relativement à ce point, on fera bien de se reporter à ce qui a été dit à la page 24.

³ Parce que l'hydroxyde d'aluminium n'est pas insoluble dans un excès d'ammoniaque.

⁴ Cela est nécessaire, parce que, en présence d'acide sulfurique, l'hydroxyde d'aluminium précipité contient toujours de l'acide sulfurique sous forme de sulfate basique, qui n'est décomposé qu'au rouge intense.

⁵ Le sulfate d'ammonium fond avant de se volatiliser.

⁶ Les matières indissoutes qui restent (acide silicique, etc.) sont séparées par filtration sur un petit filtre.

dernière, on porte de nouveau à siccité, en chauffant d'abord au bain-marie et ensuite sur la tour de FINKENER.

Le résidu ainsi obtenu contient de l'hydrosulfate de potassium. L'acide sulfurique mis en liberté lors de la décomposition du sulfate d'ammonium a en effet transformé le sulfate de potassium neutre en hydrosulfate. Ce dernier peut, il est vrai, être reconverti en sel neutre par un chauffage au rouge intense, mais on ne chauffe pas à cette température lors du dosage du potassium, parce qu'alors du sulfate de potassium pourrait se volatiliser. On effectue donc la transformation en chauffant doucement le sulfate acide dans un courant d'ammoniac. Il se forme du sulfate neutre d'ammonium, qui est volatil à basse température, et du sulfate neutre de potassium qui reste. L'hydrosulfate ou le pyrosulfate produit aux dépens de ce dernier fond au rouge, tandis que le sel neutre n'entre en fusion qu'à une température beaucoup plus haute. Par conséquent, plus s'avance la transformation en ce dernier, plus aussi diminue la fusibilité du contenu de la capsule.

Transformation du sulfate acide de potassium en sel neutre. — On couvre la capsule de platine avec un couvercle en platine perforé, on introduit dans l'ouverture de ce dernier un tube adducteur en porcelaine et par celui-ci on fait passer, d'abord à froid, à l'intérieur de la capsule un courant de gaz ammoniac¹. Si au-dessus du couvercle l'odeur d'ammoniac se fait sentir, on chauffe la capsule d'abord doucement, à la fin au rouge sombre en imprimant à la flamme du brûleur un mouvement de va-et-vient et l'on interrompt le chauffage dès qu'il ne se dégage plus de vapeurs de sulfate d'ammonium ou d'acide sulfurique. On supprime ensuite le courant d'ammoniac, on enlève le couvercle, on chauffe de nouveau toutes les parties du vase au rouge sombre, toujours en communiquant au brûleur un mouvement de va-et-vient, on le place dans l'exsiccateur à acide sulfurique et finalement on pèse. L'opération est répétée jusqu'à constance de poids. Avec le sulfate de potassium blanc qui reste, K^2SO^4 , on calcule la teneur en potassium de la substance soumise à l'essai².

¹ Dans ce but, on fait passer, en le refoulant, un courant d'air lent à travers un flacon laveur chargé d'ammoniaque liquide concentrée.

² Il arrive souvent que le sulfate de potassium est coloré en rougeâtre par de l'oxyde ferrique (provenant de la présence de fer dans les réactifs). On peut en déterminer la quantité par voie iodométrique, d'après la page 96; on peut aussi traiter par l'eau bouillante le contenu de la capsule pesé, filtrer le résidu sur un petit filtre exempt de cendre, laver avec de l'eau et brûler (encore humide) dans la capsule employée pour le dosage. Dans chaque cas, le poids trouvé pour l'oxyde ferrique est retranché de celui du sulfate de potassium.

2. — Dosage de l'ammoniac.

a) *Transformation de l'ammoniac en chloroplatinate d'ammonium et sa pesée sous forme de platine.* — L'ammoniac est expulsé par distillation de 50 centimètres cubes de la solution avec une lessive de soude concentrée, dans un appareil analogue à celui qui est décrit à la page 134 et à travers lequel on fait passer un courant de vapeur d'eau¹; l'ammoniac ainsi expulsé est recueilli dans un récipient contenant de l'acide chlorhydrique étendu. Lorsqu'il est passé à la distillation les deux tiers environ du contenu du ballon, on interrompt l'opération, on verse en lavant le contenu du récipient dans une grande capsule en porcelaine et on ajoute un excès de chlorure platinique². Maintenant, on évapore au bain-marie *presque* jusqu'à siccité³ et on mélange le contenu de la capsule complètement refroidi avec environ 50 centimètres cubes d'un mélange de 3 volumes d'alcool et de 1 volume d'éther. Après un court repos, le chloroplatinate d'ammonium s'est complètement séparé⁴. Il est isolé par filtration sur un filtre mouillé avec le mélange éthéro-alcoolique. Ce qui reste adhérent dans la capsule y est ajouté à l'aide d'un morceau de papier à filtrer, après quoi on lave avec précaution avec le même mélange⁵, jusqu'à ce que le filtratum qui s'écoule soit complètement décoloré.

Maintenant, on laisse le filtre sécher à l'air, on le replie supérieurement⁶ et, le renversant, mettant par conséquent sa pointe en haut, on le place dans un creuset de Rosæ. Après avoir couvert ce dernier, on le chauffe avec précaution, de façon que les gaz qui se dégagent ne s'en-

¹ En faisant passer ce courant de vapeur, on a pour but d'empêcher qu'il ne se produise des soubresauts dans le contenu du ballon, ce qui est occasionné surtout par sa concentration.

² On emploie une solution de teneur connue en Pt et l'on calcule approximativement la quantité à ajouter. Ici, on peut considérer la moitié de la substance comme $\text{AzH}^+\text{Al}(\text{SO}_4)^- + 12\text{H}^2\text{O}$, on aurait par conséquent à compter pour 1 mol. de ce sel $\frac{\text{Pt}}{2}$.

³ Il faut éviter avec soin de porter le contenu de la capsule tout à fait à siccité, parce qu'alors il se produit facilement une décomposition de PtCl_4 , avec séparation de PtCl_2 insoluble; on trouverait par suite trop de platine ou d'ammoniac.

⁴ La solution surnageant le précipité jaune cristallin doit toujours paraître jaune.

⁵ On doit éviter toute agitation du précipité souvent très finement pulvérulent, afin d'empêcher qu'il n'en passe à travers le filtre.

⁶ Le précipité n'est pas, par conséquent, retiré du filtre, mais enveloppé dans ce dernier. On procède ainsi pour éviter lors du chauffage les pertes pouvant résulter de la transformation du sel en poussière.

flamment pas et que le papier ne soit que carbonisé¹. On fait ensuite passer dans le creuset refroidi un courant d'hydrogène et l'on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide chlorhydrique, après quoi on brûle complètement le charbon au contact de l'air et l'on pèse le platine restant².

b) *Dosage titrimétrique de l'ammoniac.* — Pour doser l'ammoniac d'après cette méthode, on suit les indications données à la page 134.

3. — *Dosage de l'acide sulfurique.*

Ce dosage est effectué, après addition d'acide chlorhydrique, dans 50 centimètres cubes de la solution, d'après les indications données précédemment. (Il ne peut pas avoir lieu dans le filtratum de l'hydroxyde d'aluminium, parce que, comme on l'a fait remarquer, ce dernier contient de l'acide sulfurique.)

4. — *Dosage de l'eau.*

Ce dosage a lieu indirectement par perte.

Le dosage direct de l'eau sera décrit à propos de l'analyse des carbonates.

2. — **Sulfates de baryum, de strontium et de calcium.**

Les sulfates du baryum et du strontium qui se rencontrent dans la nature contiennent presque toujours deux des métaux nommés, et fréquemment tous les trois. Ici, il est avant tout nécessaire de tenir compte de ce qui a été dit à la page 4 et de soumettre tout d'abord la substance à une analyse qualitative exacte, si c'est possible à une analyse spectrale, afin de régler d'après le résultat obtenu la marche de l'analyse quantitative.

Nous supposons que nous avons affaire à de la barytine contenant du strontium et du calcium ou à de la célestine renfermant du baryum et du calcium. Dans les deux cas, la teneur en calcium doit par conséquent être relativement faible.

Comme la substance à analyser est insoluble dans l'eau, et qu'elle n'est que bien peu soluble dans les acides, elle doit être désagrégée,

¹ Ce mode de travail a également pour but d'empêcher une perte mécanique.

² S'il n'y a que de petites quantités de chloroplatinate d'ammonium, le chauffage dans le courant d'hydrogène, qui est nécessaire pour rendre complète la décomposition de $PtCl_4$, peut être supprimé. On brûle alors le charbon immédiatement au contact de l'air, dès qu'il ne se dégage plus de gaz du creuset couvert.

comme il a été expliqué précédemment. L'acide sulfurique et les métaux sont dosés dans des échantillons particuliers¹.

1° Séparation de l'acide sulfurique d'avec le baryum, le strontium et le calcium. — La substance réduite en poudre fine est mélangée dans un grand creuset en platine avec cinq fois son poids d'un mélange à parties égales de carbonate de potassium et de carbonate de sodium² et elle est chauffée dans le creuset couvert, sur le brûleur à un trou, d'abord doucement³, puis peu à peu plus fortement et finalement au rouge, jusqu'à ce que la masse soit uniformément fondue. Le creuset encore rouge est posé sur une enclume en fer et ainsi refroidi. La masse fondue, rendue facile à retirer du creuset par une douce pression exercée sur les parois de ce dernier, est déversée dans une capsule en platine et y est laissée en digestion avec de l'eau sur le bain-marie bouillant, jusqu'à ce qu'elle soit complètement désagrégée, et que par conséquent les carbonates flottent dans la solution sous forme de flocons. Ce qui est resté dans le creuset a été aussi pendant ce temps traité de la même manière. Après le refroidissement de la solution, on recueille les carbonates sur un filtre dense, on lave avec de l'eau froide additionnée d'un peu de carbonate neutre d'ammonium, jusqu'à ce qu'un essai du filtratum chauffé sur la lame de platine se volatilise sans résidu. Le filtratum contenant de l'acide sulfurique est mis provisoirement de côté.

Les carbonates qui se trouvent sur le filtre, ainsi que ceux qui sont restés adhérents à la paroi de la capsule ou du creuset, sont dissous avec précaution dans de l'acide chlorhydrique dilué chaud et le filtre est lavé complètement. Il reste alors presque toujours un résidu de substance non désagrégée, qu'après incinération du filtre on désagrège de nouveau en procédant comme il a été dit, ce qu'on recommence jusqu'à ce que, lors de la dissolution des carbonates dans l'acide chlorhydrique, il ne reste plus rien sur le filtre.

Précipitation de l'acide sulfurique. — Les liquides filtrés contenant l'acide sulfurique sont chauffés au bain-marie dans un grand creuset couvert, le carbonate alcalin en excès est transformé en chlorure au moyen d'acide chlorhydrique ajouté goutte à goutte et tout l'acide car-

¹ Un très bon échantillon moyen offrant une grande importance, sa préparation devra être faite avec beaucoup de soin (voy. la note de la page 16).

² Relativement à la manière de procéder, voy. p. 238.

³ Il est convenable de placer le brûleur de façon que la pointe de la flamme ne touche pas le milieu du fond du creuset, mais en même temps une partie du fond et de la paroi et peu à peu avec la flamme on contourne le creuset tout entier.

bonique est expulsé par chauffage. On ajoute maintenant la quantité d'acide chlorhydrique suffisante et l'on produit la précipitation de l'acide sulfurique, en procédant comme il a été dit.

Le sulfate de baryum obtenu doit être essayé d'après les indications données précédemment.

2. Séparation et dosage du baryum, du strontium et du calcium.

Marche de l'analyse. — Les sulfates sont transformés en carbonates par désagrégation avec du carbonate de potassium et de sodium et les carbonates obtenus sont traités à l'ébullition par la solution aqueuse d'un mélange de sulfate et de carbonate de potassium. Il se forme alors du sulfate de baryum, tandis que les carbonates du strontium et du calcium demeurent inaltérés.

Ces derniers sont dissous dans l'acide azotique, le sulfate de baryum qui reste est filtré, lavé, calciné et pesé.

Les azotates du strontium et du calcium sont traités par l'alcool. L'azotate de strontium reste, tandis que l'azotate de calcium entre en dissolution. On les sépare par filtration, on transforme l'azotate de strontium en oxyde, on sépare le calcium à l'état d'oxalate et on transforme également ce dernier en oxyde. Les deux oxydes sont pesés.

Si simple que paraisse cette description succincte, il est cependant difficile d'appliquer exactement la méthode de séparation exposée seulement dans ses grandes lignes. Son application exige l'observation de nombreuses précautions, comme en général la séparation d'éléments de la même famille demande de la part de l'analyste une grande sagacité, beaucoup de patience et d'exactitude.

Le problème en question, de même que ceux qui lui sont analogues, est un des plus difficiles de la chimie analytique.

Pratique de la précipitation. — Une prise d'essai particulière de la substance est désagrégée *une fois* de la façon décrite en 1, le résidu est épuisé comme il a été indiqué, puis filtré et lavé, en ayant bien soin de porter complètement sur le filtre sans plis toutes les particules adhérentes à la paroi du creuset, après les avoir enlevées au moyen d'un morceau de caoutchouc. A l'aide de la fiole à jet, on fait retomber dans la capsule en platine le contenu du filtre et l'on évapore au bain-marie jusqu'à consistance de bouillie le mélange qui se trouve dans la capsule.

Dans l'entre-temps, le filtre, avec le petit reste de précipité qu'il contenait, a été brûlé à une température aussi basse que possible, dans un creuset en porcelaine émaillée, le résidu a été ensuite humecté avec

quelques gouttes d'une solution aqueuse concentrée de carbonate d'ammonium, le tout a été ensuite évaporé à siccité et de nouveau chauffé doucement.

Maintenant, on ajoute tout le résidu à celui qui se trouve dans la capsule, puis on mélange le contenu de celle-ci avec environ 200-300 centimètres cubes d'une dissolution de une partie de carbonate de potassium et de six parties de sulfate de potassium dans soixante parties d'eau et l'on fait bouillir le tout pendant un quart d'heure sous un verre de montre. On laisse ensuite déposer et on filtre; le résidu composé de sulfate de baryum et de carbonate de strontium ou de calcium est lavé en ajoutant du carbonate neutre d'ammonium, jusqu'à ce que l'eau de lavage chauffée sur une lame de platine se volatilise sans résidu.

Le contenu du filtre, avec ce qui est resté adhérent dans la capsule, est traité avec précaution par de l'acide azotique chaud étendu et la solution est filtrée dans une *petite* capsule de porcelaine. Tout ce qui ne s'est pas dissous est lavé sur le filtre avec de l'eau bouillante et la solution des azotates du calcium et du strontium est mise provisoirement de côté.

Le résidu du traitement par l'acide azotique, lequel se compose de sulfate de baryum non encore tout à fait pur, est retourné du filtre dans la capsule de platine à l'aide de la fiole à jet, le résidu est brûlé avec le filtre dans une petite capsule de porcelaine, comme il a été dit précédemment, il est ensuite traité par le carbonate d'ammonium et ajouté à la masse principale qui se trouve dans la capsule. Maintenant, on fait bouillir de nouveau avec le mélange, après quoi on filtre encore et on traite par l'acide azotique comme il a été décrit.

Le résidu maintenant recueilli sur le filtre *doit* être du *sulfate de baryum* pur. Il est pesé dans un creuset de platine de la façon indiquée précédemment¹.

On le désagrège ensuite, comme il a été déjà dit, avec du carbonate de potassium et de sodium et dans le filtratum on dose l'acide sulfurique. Si l'on ne trouve pas la valeur calculée de ce dernier, c'est qu'il y avait encore du strontium et du calcium ou l'un de ces éléments. Il faut alors soumettre à un nouveau traitement par le carbonate et le sulfate de potassium le résidu de la lixiviation de cette masse fondue; on réunit ensuite la solution des azotates ainsi obtenue à la masse

¹ Si même, ce qui est à conseiller, on s'est servi pour les filtrations répétées de très petits filtres, il est convenable de traiter le sulfate de baryum, avant la pesée, par l'acide fluorhydrique, afin d'expulser l'acide silicique.

principale mise de côté et l'on pèse de nouveau le sulfate de baryum.

Séparation du strontium et du calcium. — La solution azotique, qui contient le strontium et le calcium, est évaporée complètement au bain-marie, en brassant à la fin sans interruption avec une baguette de verre sphérique inférieurement. Le résidu de cette évaporation¹ est humecté à froid avec 20 centimètres cubes d'alcool absolu et on brasse le tout pendant un quart d'heure, en divisant la masse autant que possible. Maintenant, on sépare par filtration ce qui ne s'est pas dissous, on lave avec aussi peu que possible d'alcool absolu et l'on met de côté le filtratum recueilli dans une capsule.

Dans cette opération, il reste un peu de calcium avec l'azotate de strontium et il passe un peu de strontium dans le filtratum contenant le calcium. C'est pour cela que le précipité, ainsi que le filtratum, doivent être soumis à un nouveau traitement.

Élimination du calcium de l'azotate de strontium. — On dessèche à 50° environ ce qui est resté sur le filtre, on le dissout, ainsi que ce qui adhère à la baguette de verre, avec de l'eau chaude, en recueillant la solution dans la capsule déjà employée et l'on recommence le traitement par l'alcool décrit plus haut et les autres opérations. Il reste maintenant de l'azotate de strontium pur *exempt de calcium*, qui est mis de côté.

On réunit le filtratum à celui qui a été obtenu en premier lieu et dans lequel se trouve la majeure partie du calcium.

Élimination du strontium de l'azotate de calcium. — Les liquides filtrés réunis dans une capsule sont évaporés au bain-marie à un volume aussi petit que possible² et le résidu est traité de la façon décrite précédemment avec un mélange de 2 volumes d'alcool absolu et de 1 volume d'éther absolu. Tout l'azotate de calcium est ainsi dissous, tandis que la petite quantité d'azotate de strontium qui l'accompagne reste indissoute. Ce dernier est séparé par filtration, puis lavé avec le mélange éthéro-alcoolique et desséché à l'air.

Dosage du strontium. — On porte dans un grand creuset en porcelaine l'azotate de strontium qui se trouve sur les deux filtres; avec aussi peu d'eau bouillante que possible on dissout ce qui reste adhé-

¹ Suivant la quantité des substances présentes, ce résidu a un aspect différent, parce que l'azotate de calcium est visqueux, tandis que l'azotate de strontium est cristallin.

² On ne chauffe le bain-marie qu'à 60°.

rent aux filtres et à la baguette de verre, en recueillant la solution dans le creuset, et on évapore au bain-marie jusqu'à siccité. Le résidu est porté peu à peu au rouge sur la tour de l'INKENER et ensuite fortement calciné sur un gros brûleur et le contenu du creuset, consistant en oxyde de strontium blanc, SrO, est pesé.

Séparation du calcium par l'oxalate d'ammonium et transformation de l'oxalate de calcium en oxyde de calcium. — La solution éthéro-alcoolique d'azotate de calcium est évaporée¹, le résidu est chauffé avec quelques gouttes d'acide azotique et peu d'eau, il est de nouveau évaporé, le traitement à chaud par l'acide azotique et l'eau est renouvelé, et, s'il reste un résidu, il est séparé par filtration².

Le liquide contenant le calcium, recueilli dans un gobelet de verre, est, en agitant avec une baguette de verre, rendu alcalin avec de l'ammoniaque exempte d'acide carbonique³, il est ensuite — après qu'on a enlevé la baguette de verre — chauffé à l'ébullition et mélangé avec une solution d'oxalate d'ammonium versée par petites portions, tant qu'il se produit un précipité. On ajoute ensuite encore un léger excès du réactif, on continue l'ébullition pendant une minute environ et, après quatre à cinq heures de repos dans un lieu froid, on filtre l'oxalate de calcium finement granuleux, qui doit s'être complètement déposé au bout de ce temps. Il est lavé à l'eau pure froide, jusqu'à disparition complète de la réaction du chlore.

Sans retirer du filtre le précipité desséché, on le chauffe d'abord dans un creuset de platine découvert à une basse température, jusqu'à ce que le charbon soit éliminé par combustion, et ensuite on le calcine fortement pendant dix minutes environ dans le creuset couvert, en employant le chalumeau à gaz. Après avoir laissé refroidir le creuset couvert dans l'exsiccateur (au-dessus de chlorure de calcium ou d'acide sulfurique concentré), on le pèse également couvert⁴, on recommence l'opération jusqu'à ce que le résidu offre un poids constant et fina-

¹ Cette évaporation doit être effectuée à cause de la présence de l'éther sur un bain-marie préalablement chauffé à 50°, sans brûleur placé au-dessous. Ce n'est que lorsque l'éther a été chassé que l'on chauffe à 80° et après volatilisation de l'alcool on chauffe à l'ébullition.

² Il se compose d'acide silicique, qui doit être pesé. Voyez le dosage de cet acide.

³ Si l'ammoniaque contenait de l'acide carbonique, son addition produirait un précipité de carbonate de calcium, qui est floconneux et difficile à filtrer. C'est pourquoi, il est bon, immédiatement avant de s'en servir, de chauffer pendant quelques instants à 80° l'ammoniaque ordinaire conservée dans le flacon à réactif.

⁴ L'oxyde de calcium attire facilement l'humidité et l'acide carbonique de l'air et doit pour cette raison être pesé couvert.

lement on détermine le poids de l'oxyde de calcium blanc (CaO)⁴.

Autres remarques relatives à la séparation des métaux alcalino-terreux. — Si la substance soumise à l'essai ne contient, outre le baryum, que du strontium, on opère la désagrégation et la séparation comme il a été indiqué, mais on effectue le dosage du strontium sous forme de carbonate, en procédant comme il suit :

La solution azotique de l'azotate de strontium n'est pas évaporée, mais neutralisée directement par l'ammoniaque, puis chauffée à 50° et mélangée avec du carbonate neutre d'ammonium. Après un repos de plusieurs heures à froid, le précipité de carbonate de strontium est séparé par filtration, il est lavé avec de l'eau chargée de carbonate d'ammonium et après calcination sur le brûleur à un trou (exactement au rouge naissant), il est pesé à l'état de carbonate de strontium, SrCO³.

Dosage du strontium et du calcium à l'état de sulfates. — S'il n'y a que de très faibles quantités des deux métaux, on sépare ceux-ci comme il a été indiqué, mais on transforme aussi bien l'azotate de strontium que l'azotate de calcium en sulfate, en évaporant leur solution avec de l'acide sulfurique dans un creuset de porcelaine, et après une légère calcination on pèse les sulfates.

Dosage de l'acide silicique et du fer. — Dans le cas de la présence d'acide silicique et de fer, le premier se trouve dans la solution obtenue par lixiviation après la désagrégation avec le carbonate de potassium et de sodium, solution de laquelle il doit être séparé par évaporation avec de l'acide chlorhydrique, avant la précipitation par l'acide sulfurique (voy. Analyse des silicates).

Si pour la séparation du baryum, du strontium et du calcium on a procédé comme il a été indiqué, le fer devrait être recherché dans la solution provenant de la filtration de l'oxalate de calcium, où il devrait être dosé. Cependant, il est plus commode de désagréger un nouvel échantillon de la substance, de soumettre la masse fondue à la lixiviation, de traiter le résidu par l'acide chlorhydrique, d'évaporer la solution obtenue et maintenant de doser le fer par voie iodométrique.

Dosage indirect des métaux alcalino-terreux. — Voy. Chapitre VII.

⁴ L'oxalate de calcium se transforme d'abord en carbonate et celui-ci en oxyde de calcium. Cette dernière transformation peut être beaucoup accélérée en traitant par quelques gouttes d'eau le résidu de la première calcination. On évapore à siccité avec précaution et on calcine de nouveau. Ce n'est qu'après cette nouvelle calcination que l'on pèse. Au contact de l'eau, il s'est formé de l'hydrate de calcium, Ca(OH)², la masse s'est désagrégée, des noyaux de carbonate de calcium inaltéré ont été mis à nu et par la nouvelle calcination l'acide carbonique est alors expulsé plus facilement.

D. — CARBONATES

A. — GÉNÉRALITÉS

Dans l'analyse des carbonates, il arrive fréquemment que la teneur en acide carbonique n'est pas déterminée directement, mais *indirectement*, en calculant avec la quantité des métaux trouvés celle de l'acide carbonique. Il faut naturellement admettre pour cela que la nature du carbonate est connue. On doit donc savoir exactement si, par exemple, on a affaire à un carbonate neutre, acide ou basique.

Pour les carbonates qui ne contiennent pas d'eau, la teneur en acide carbonique est simplement déduite par différence, après dosage des autres éléments. On peut aussi doser l'acide carbonique en calcinant fortement la substance et déterminant la perte résultant de la calcination. Mais alors la substance ne doit contenir ni eau, ni autres corps volatils. Elle ne doit pas non plus lors du chauffage se suroxyder, que ce soit aux dépens de l'oxygène de l'air ou de l'oxyde de carbone, comme le feraient, par exemple, les carbonates ferreux et manganoux¹.

Certains carbonates (ceux des métaux alcalins, ainsi que la withérite et la strontianite) n'abandonnent pas ou presque pas d'acide carbonique, lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur².

I. — DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE

I. *Dosage direct*. — La méthode suivante est généralement applicable au dosage direct de l'acide carbonique. La substance à essayer est décomposée par un acide convenablement choisi, l'acide carbonique se dégageant à l'état gazeiforme est, après avoir été desséché, recueilli dans un appareil à absorption de forme convenable rempli d'une lessive de potasse et pesé, et la quantité de l'acide carbonique présent est déterminée d'après l'augmentation de poids de cet appareil.

Parmi les nombreux appareils proposés dans ce but, nous décrivons le suivant, qui satisfait à toutes les conditions nécessaires pour arriver à un résultat exact.

Dans le ballon *a* (fig. 35) d'environ 100 centimètres cubes de capacité, on pèse, après l'avoir nettoyée avec soin et complètement desséché, une quantité convenable de la substance à essayer, en l'y faisant

¹ Le carbonate d'argent donnerait à la calcination de l'argent métallique.

² Mais si on les chauffe à l'état de poudre fine avec un poids connu de borax anhydre, jusqu'à ce que le tout soit en fusion tranquille, il se dégage de l'acide carbonique et la différence de poids fait connaître le poids de cet acide.

tomber avec précaution à l'aide d'un long tube à pesées, de façon que la poudre ne se trouve que sur le fond du ballon. A l'aide d'une fermeture à ressort *d*, on fixe sur le ballon le tube à entonnoir *b*, un peu recourbé par en haut à son extrémité inférieure et descendant presque jusqu'au fond de *a*. Dans l'ajutage latéral *f* du col du ballon, formé par l'élargissement du tube à entonnoir soudé sur ce dernier, est fixé, éga-

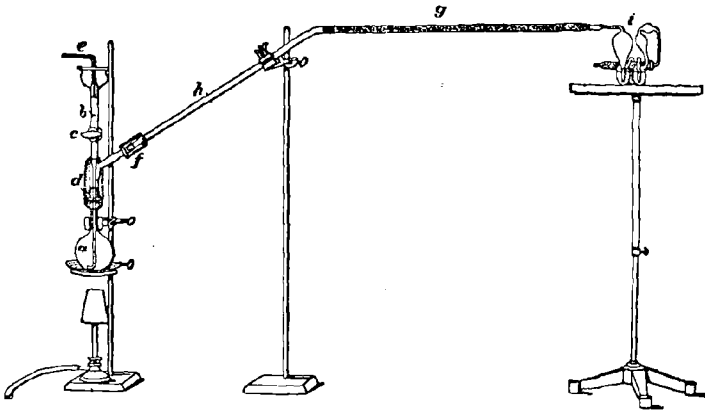


Fig. 35. — Appareil pour le dosage de l'acide carbonique.

lement à l'aide d'une fermeture à ressort, un tube *f* d'environ 10 millimètres de diamètre intérieur et qui sur une longueur approximative de 30 centimètres est d'abord recourbé par en haut sous un angle de 130° environ et est ensuite dirigé horizontalement sur une même longueur. Ce tube est rempli dans sa partie horizontale *g* de chlorure de calcium granulé neutre¹ et anhydre et il est rétréci à son extrémité *i*².

On ouvre d'abord le robinet *c*, et, de l'entonnoir *b*, on fait couler une quantité d'eau suffisante pour que l'orifice inférieur tourné par en haut

¹ En faisant passer un courant continu d'acide carbonique pur et sec sur le chlorure de calcium commercial divisé en fragments gros comme des pois et dépouillé de poudre fine par tamisage, on transforme le chlorure basique qu'il peut contenir en un mélange de carbonate de calcium et de chlorure neutre.

² Le tube est rempli de la manière suivante : La branche *h* ayant été tournée par en haut, on relie l'extrémité rétrécie *i* avec la pompe à air, on fait fonctionner celle-ci et l'on introduit un peu de laine de verre en *f*. Si maintenant on ferme avec le doigt le tube *h* en *f* et si au bout de quelques instants on retire le doigt, la laine de verre est aspirée devant l'orifice de sortie *i* de la branche *g*. On introduit ensuite du chlorure de calcium dans *g* en quantité telle, qu'il se trouve à une distance de 6 centimètres environ de l'angle obtus. Cela fait, on met devant le chlorure de la laine de verre, en procédant comme il vient d'être dit et faisant bien attention qu'aucune particule de chlorure de calcium ne reste adhérente au verre dans la partie inclinée du tube.

du tube à entonnoir se trouve juste au-dessous de l'eau. On met en place ensuite le tube rodé *e* dans l'entonnoir et, à l'aide d'un appareil à compression convenablement disposé, on fait passer à travers l'appareil de l'air exempt d'acide carbonique, avec une vitesse telle que l'on puisse compter facilement les bulles gazeuses arrivant en *a*. Au bout de vingt à trente minutes, l'air qui se trouvait primitivement dans tout l'appareil est complètement déplacé. Maintenant, en fermant pendant quelques instants l'orifice de sortie de *g*, on s'assure si tous les joints ferment bien, c'est-à-dire si le gaz cesse de passer. S'il en est ainsi, on relie, pendant que l'appareil à compression fonctionne, l'extrémité rétrécie de *g* avec l'appareil à potasse de GEISSLER préalablement pesé⁴.

On ferme ensuite le robinet *c* et l'on retire le tube *e* de l'entonnoir, en laissant cependant le tube relié à l'appareil compresseur et celui-ci en fonction.

L'entonnoir est maintenant complètement rempli avec l'acide destiné à la décomposition et l'afflux de ce dernier sur la substance est réglé, à l'aide du robinet *c*, de façon qu'il passe à travers l'appareil à potasse une bulle environ par seconde. Plus la substance est facile à décomposer par l'acide, plus doit être lent l'afflux de celui-ci sur la substance. Lorsque le ballon est rempli de liquide à peu près au tiers et avant que l'acide ne soit pas encore complètement descendu de l'entonnoir dans le tube qui lui fait suite, on réintroduit dans le premier le tube *e*, puis — faisant toujours en sorte que les bulles n'arrivent que lentement en *i* — on refoule complètement l'acide dans le ballon *a* et pendant tout le temps que dure l'opération suivante on laisse fonctionner l'appareil compresseur.

La décomposition de la substance, suivant la nature de celle-ci, marche plus ou moins rapidement et elle est effectuée à la température ordinaire ou à une température plus haute. En tous cas, on ne commence à chauffer le contenu du ballon que lorsqu'on ne voit plus monter de bulles d'acide carbonique. On chauffe alors avec une flamme assez petite pour que, tout en expulsant autant que possible l'acide car-

⁴ L'appareil est chargé avec une solution d'hydroxyde de potassium à 1,23 de densité (1 partie de KOH dans 2 parties de H²O). Chaque vase laveur a une capacité de 8 centimètres cubes environ et il est rempli aux deux tiers de lessive de potasse. Le petit tube horizontal, qui y est adapté, est chargé de petits fragments de potasse caustique et de chlorure de calcium. Son extrémité de sortie est reliée pendant l'opération avec un tube à absorption rempli de morceaux de potasse caustique, qui n'est pas pesé avec l'appareil et qui sert à empêcher l'acide carbonique de l'air de pénétrer dans l'appareil. Au lieu de l'appareil à potasse, on peut employer pour absorber l'acide carbonique un tube à chaux sodée, mais alors le contrôle de la marche de l'opération est pour ainsi dire impossible.

bonique dissous et faisant entrer la substance en dissolution, *le contenu du ballon ne soit pas porté à l'ébullition. Ce n'est que lorsqu'on ne remarque plus aucune absorption d'acide carbonique dans la première boule de l'appareil à potasse* que l'on chauffe le liquide à l'ébullition, afin de chasser les derniers restes de gaz dissous, et l'on fait en sorte que l'eau se condensant dans la branche ascendante vide du tube à chlorure de calcium monte tout au plus jusqu'en *h*. En même temps, en réglant convenablement l'appareil compresseur, on expulse de l'appareil les derniers restes d'acide carbonique. Lorsqu'il n'y a plus d'absorption dans l'appareil à potasse, on éloigne le brûleur, on fait encore passer un peu d'air exempt d'acide carbonique, on enlève l'appareil à potasse, on le ferme et, après un repos d'une demi-heure à trois quarts d'heure dans la cage de la balance, on le pèse.

L'opération tout entière exige une heure et demie à deux heures et demie. Il faut toujours la recommencer, afin de contrôler le résultat obtenu.

La *substance à analyser* est — suivant sa nature — mise en contact avec l'acide servant à sa décomposition sous différents états. *Les corps solubles dans l'eau* (trona, urao, soda) ou ceux qui, en partie décomposables par l'eau (gaylussite) entrent en dissolution entièrement ou partiellement dès qu'on ajoute l'eau, doivent être décomposés par addition extrêmement lente de l'acide.

Les carbonates qui sont insolubles dans l'eau sont employés sous forme de gros fragments¹, s'ils sont facilement décomposables, autrement on les traite à l'état de poudre très fine.

Comme *acide décomposant*, on emploie, si c'est possible, de l'acide sulfurique dilué, parce que ce dernier n'est pas volatil. Il peut même trouver emploi pour les carbonates pas trop riches en calcium. Avec des substances renfermant beaucoup de calcium, on doit au contraire se servir d'acide chlorhydrique étendu, et employer avec les corps contenant du calcium de l'acide azotique dilué. Dans ces cas, le sulfate de calcium ou de plomb ou le chlorure de plomb formés lors de la décomposition par l'acide sulfurique ou chlorhydrique envelopperaient la substance et s'opposeraient à sa décomposition complète.

La *concentration de l'acide employé pour la décomposition* doit être choisie telle que le dégagement de l'acide carbonique ne soit pas trop tumultueux; il n'est pas possible d'établir relativement à la limite de cette concentration des règles générales. Il convient de déterminer

¹ S'il s'agit de préparer d'abord un échantillon moyen, l'emploi d'une poudre est aussi nécessaire dans ce cas.

celle-ci par un essai préliminaire, et dans ce but on arrose avec une quantité d'eau déterminée la substance placée dans un verre à expériences et, à l'aide d'une pipette, on fait ensuite couler goutte à goutte, en agitant, l'acide à employer, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de dégagement de gaz, en opérant à froid ou en chauffant modérément. On choisit alors pour la décomposition un acide, dont la concentration correspond à celle du mélange à ce moment¹.

II. *Dosage pondéral indirect de l'acide carbonique.* — Dans cette méthode, une quantité pesée du carbonate est décomposée dans un petit appareil, dont le poids est également connu; après la décomposition, on fait passer un courant d'air et l'on détermine la diminution de poids du tout, par conséquent aussi la quantité de l'acide carbonique expulsé. On a construit dans ce but les dispositifs les plus différents, qui cependant ne donnent tous que des résultats approximatifs, et c'est pour cela que je ne m'étendrai pas plus longuement sur cette méthode.

III. *Dosage volumétrique de l'acide carbonique.* — Le dosage volumétrique *indirect* de l'acide carbonique combiné dans les carbonates solubles et insolubles dans l'eau a été expliqué à la page 136. L'acide carbonique peut être dosé *directement* par la méthode volumétrique de la manière suivante : Dans un volume mesuré et en excès de solution titrée de baryte caustique, on absorbe le gaz et on titre en retour avec de l'acide oxalique titré l'hydroxyde non transformé en carbonate de baryum (voy. Dosage de l'acide carbonique dans l'air p. 210).

IV. *Dosage gazométrique de l'acide carbonique.* — Voy. Chap. IV, Calcimètre de SCHEIBLER, p. 148, appareil de LUNGE et MARCHLEWSKI, p. 180, etc. Voy. aussi Chap. VI, Dosage du carbone dans le fer, d'après HEMPEL).

V. *Dosage de l'acide carbonique dissous dans l'eau* (voy. p. 207).

II. — DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE DANS LES CARBONATES EN PRÉSENCE D'AUTRES SUBSTANCES VOLATILES

1. *Carbonate et sulfure.* — On emploie pour la décomposition un mélange de l'acide convenable avec du bichromate ou du permanganate de potassium. Si l'on doit décomposer par l'acide chlorhydrique, on ajoute du chlorure ferrique ou du chlorure mercurique.

2. *Carbonate et sulfite.* — On ajoute à l'acide destiné à la décom-

¹ Le poids spécifique de l'acide chlorhydrique employé doit être au maximum de 1,10, celui de l'acide azotique de 1,07, parce que, avec ces concentrations, c'est à peine s'il se dégage des vapeurs de ces acides lorsqu'on chauffe.

position du bichromate ou du permanganate de potassium. L'acide chlorhydrique ne doit pas être employé dans ce cas.

3. *Carbonate et peroxydes.* — Si c'est possible, on emploie pour la décomposition de l'acide sulfurique dilué. Autrement, on ajoute un sel oxydable, comme le chlorure ferreux ou le chlorure stanneux.

4. *Dosage de l'acide carbonique et de l'eau l'un à côté de l'autre.* — Un tube de verre difficilement fusible ou de porcelaine d'environ 8 millimètres de diamètre intérieur et 25 centimètres de longueur est placé dans un fourneau à combustion de forme convenable et, en le chauffant d'abord doucement et à la fin fortement, on y fait passer un courant d'air sec et exempt d'acide carbonique, l'extrémité de sortie du tube restant pendant ce temps imparfaitement fermée avec un bouchon percé d'un seul trou. Après un chauffage au rouge d'une demi-heure environ on laisse le tube se refroidir complètement, sans interrompre le courant d'air et à l'encontre de ce dernier on y introduit la substance placée dans une nacelle en platine pesée. Le tube est ensuite immédiatement fermé au moyen d'un bouchon⁴ relié à un tube à chlorure de calcium pesé et ce dernier est lui-même mis en communication avec un appareil à potasse de GEISSLER.

Maintenant, sans interrompre le courant d'air, on porte peu à peu la substance au rouge, en commençant par l'extrémité tournée du côté de l'entrée du gaz et l'on a soin, en plaçant convenablement le brûleur, que les bulles gazeuses pénètrent lentement dans l'appareil à potasse. Le chauffage est conduit de façon que l'extrémité de sortie soit maintenue à une température telle que la condensation des vapeurs dans le tube soit impossible, mais qu'en même temps aussi le bouchon ne puisse pas brûler. Lorsqu'on a élevé suffisamment la température et qu'il ne se produit plus d'absorption dans la première boule de l'appareil à potasse, on éloigne la flamme, on retire les tubes à absorption de l'appareil et leur augmentation de poids fait connaître la teneur en acide carbonique et en eau.

On peut aussi, si la substance ne s'oxyde pas lorsqu'on la chauffe au rouge, déterminer la perte de poids de la substance et seulement le poids de l'eau, calculer par conséquent l'acide carbonique par différence.

Avec quelques carbonates, on peut par un chauffage peu intense déterminer la quantité de l'eau présente, puis par une forte calcination,

⁴ L'extrémité du tube à absorption traversant le bouchon doit déborder de 2 millimètres au plus à l'intérieur du tube à combustion.

celle de l'acide carbonique — déterminer par conséquent les deux éléments indirectement dans un seul échantillon.

III. — GÉNÉRALITÉS SUR LE DOSAGE DE L'EAU DANS LES SUBSTANCES MINÉRALES

On a déjà expliqué aux pages 17-19 de quelle manière il faut procéder lorsqu'on veut dépouiller la substance à analyser de *l'eau y adhérent mécaniquement*. Cela doit être effectué notamment pour les substances à l'état pulvérulent et préalablement fortement calcinées, qui ont séjourné à l'air pendant longtemps, mais alors il ne faut pas oublier que souvent elles augmentent de poids dans l'exsiccateur, parce qu'elles enlèvent elles-mêmes l'eau du corps qui doit absorber l'humidité¹.

L'eau de cristallisation ne se dégage complètement que lorsqu'on chauffe les substances. Les températures à employer pour cela sont très variables : un chauffage à 100-120° suffit le plus souvent.

L'eau de constitution, c'est-à-dire l'eau qui ne se forme que lorsqu'on chauffe la substance aux dépens de ses éléments, n'est éliminée qu'à de hautes températures, souvent seulement après une calcination vive, prolongée pendant longtemps.

a) *Dosage de l'eau d'après la perte de poids de la substance à analyser*. — Ce dosage ne peut être effectué directement que dans le cas de l'absence d'autres substances volatiles (acide carbonique et autres acides, ammoniac, oxygène, etc.), c'est-à-dire seulement lorsque la diminution de poids est due uniquement à l'eau éliminée, vu qu'il n'y a pas d'absorption d'oxygène (de laquelle résulterait une teneur en eau en apparence trop faible).

La substance est pesée dans le creuset de porcelaine ou de platine, elle est chauffée à la température convenable et pesée de nouveau après refroidissement. Comme le résidu obtenu réattire souvent l'eau, il est bon de laisser refroidir le creuset au-dessus de pentoxyde de phosphore fraîchement placé dans l'exsiccateur, de le mettre après l'avoir retiré de ce dernier dans un grand vase à pesées de poids connu et pouvant être hermétiquement fermé avec un couvercle rodé, et enfin d'effectuer la pesée dans ce vase.

Pour effectuer le dosage *en présence d'autres éléments volatils*, on peut ajouter une quantité exactement connue d'une substance se com-

¹ Le mieux est de conserver dans des tubes fermés avec soin de pareilles substances desséchées.

binant avec ces éléments et ensuite déterminer la diminution de poids du tout après le chauffage au rouge pratiqué comme il a été dit.

Ainsi, par exemple, on peut empêcher le dégagement d'acides volatils, comme l'acide sulfurique (de sulfates acides ou de sulfates métalliques), ou l'acide molybdique (des molybdates acides), en ajoutant une quantité pesée d'oxyde de plomb pulvérisé, *qui doit être employé fraîchement calciné et conservé à l'abri du contact de l'air*. On se sert aussi dans le même but, par exemple, de sels à réaction alcaline, comme le borax ou le tungstate de sodium normal.

On procède de la manière suivante : La substance à analyser est pesée dans un grand creuset¹, puis on la mélange avec soin avec la substance destinée à servir d'agent absorbant et on couvre le mélange avec une couche de la substance absorbante. Maintenant, on pèse de nouveau, on chauffe à la température nécessaire ou on fait fondre, et, en procédant comme il a été dit, on détermine la diminution de poids. A la place du creuset, on peut aussi employer pour le même objet un tube à boule pesé ou bien peser la substance dans une grande nacelle et chauffer celle-ci dans le tube sur le fourneau à combustion (voy. p. 313).

C'est ce que l'on doit toujours faire, lorsqu'il y a des corps qui sont suroxydés par l'action de l'oxygène et de l'air, dont par conséquent la présence occasionnerait une perte de poids trop faible en apparence. On effectue alors le mélange comme il vient d'être dit et le chauffage dans un courant de gaz indifférent, c'est-à-dire n'agissant pas chimiquement sur les éléments de la substance à déshydrater. On emploie alors, suivant le problème posé, l'acide carbonique, l'hydrogène, l'azote, etc., mais lorsqu'on se sert d'un tube à boule pesé, il ne faut jamais négliger après le refroidissement de déplacer le gaz indifférent par de l'air². Ce n'est qu'après cela que l'on doit déterminer la diminution de poids.

b) *Dosage direct de l'eau*. — L'eau expulsée lors du chauffage (au bain-marie, au fourneau à gaz ou sur une flamme nue) est chassée à l'aide d'un courant de gaz indifférent et recueillie dans un appareil pesé, chargé d'une substance absorbante, et l'augmentation de poids de ce dernier est déterminée.

¹ On emploie un creuset en porcelaine ou en platine. Ce dernier convient surtout lorsqu'on se sert de borax ou de tungstate de sodium. On chauffe alors lentement jusqu'à fusion (comme lors d'une désagrégation avec le carbonate alcalin). On laisse refroidir presque complètement la masse fondue liquide sur une enclume et on la porte encore un peu chaude dans l'exsiccateur à acide phosphorique.

² Parce que, avant le chauffage, le tube à absorption a été pesé rempli d'air.

Le mieux est de peser la *substance* dans une grande nacelle en porcelaine ou en platine de poids connu¹ et d'introduire celle-ci dans le tube de verre, de porcelaine ou de platine.

Comme *agent absorbant*, on emploie du chlorure de calcium granulé, de l'acide sulfurique concentré ou de l'acide phosphorique sirupeux; le pentoxyde de phosphore est moins convenable.

Comme *appareil à absorption*, on se sert de tubes droits ou en U, dont l'extrémité tournée du côté du fourneau est élargie en forme de boule.

Ce qui a été dit plus haut convient également pour le courant de gaz indifférent. Si l'on n'a *pas* chauffé dans un courant d'*air* exempt d'acide carbonique, il faut cependant, pour les raisons indiquées, toujours faire passer après le refroidissement du tube un pareil courant d'air à travers l'appareil à absorption. Il ne faut jamais négliger, lors de ces dosages, de faire passer le gaz indifférent, *avant* son entrée dans l'appareil de déshydratation, à travers le même agent exsiccateur que celui qui est employé pour recueillir l'eau².

Pratique du dosage. — On peut ici renvoyer à ce qui a été expliqué précédemment en II, 4. Il existe de nombreux petits artifices pratiques qui ne peuvent être que *montrés*, parce qu'on ne peut pas les décrire d'une façon convenable.

c) *Dosage direct de l'eau de substances contenant d'autres corps volatils.* — Ici également, les substances qui resteraient avec l'eau dans l'appareil à absorption doivent naturellement être rendues inoffensives dans le tube, tandis que d'autres, comme l'oxygène, l'azote et l'acide carbonique sont sans influence sur l'exactitude du résultat.

Nous groupons dans ce qui suit quelques cas importants.

1. *Eau à côté d'acide carbonique.* — Voy. plus haut, p. 313.

2. *Eau à côté d'oxygène* (provenant de peroxydes). — On chauffe dans le courant d'air et l'on procède comme en 1.

3. *Eau et acide azotique* (azotates contenant de l'eau). — On mélange intimement la substance avec du cuivre en poudre, on place en avant un rouleau de toile de cuivre et l'on procède comme en 1.

¹ Si la substance est très hygroscopique, il faut peser dans un tube que l'on puisse fermer la nacelle la contenant.

² Autrement, il pourrait y avoir des différences dans le résultat, parce que la force qui retient l'eau dans les différents agents d'absorption est très inégale.

4. *Eau et ammoniac.* — On mélange avec du chromate de plomb, on place celui-ci en avant et on chauffe dans le courant d'air. L'hydrogène de l'ammoniac est oxydé et transformé en eau ; l'azote se dégage. Le poids de l'eau trouvée dans le tube est, par conséquent, la somme de l'eau chassée de la substance et de celle qui s'est formée aux dépens de l'ammoniac. Dans un échantillon particulier, on détermine la teneur en ammoniac, avec celle-ci, on calcule la quantité d'eau correspondant à AzH^3 ($2AzH^3 = 3H^2O$) et on la retranche de la quantité totale. (On peut doser l'eau de cette façon, par exemple dans l'alun ; voy. p. 301.)

5. *Eau et acide sulfurique.* — On opère en employant de l'oxyde ou du chromate de plomb comme il a été dit et on chauffe dans le courant d'air.

6. *Eau et halogènes.* — On place en avant une lame d'argent enroulée.

B. — EXEMPLES

1. — Carbonate de calcium et de magnésium.

Dolomie, calcaire dolomitique.

Environ 3 grammes de la substance sont séparés de la gangue mélangée par un triage soigné, ils sont ensuite finement pulvérisés et triturés, puis conservés dans un vase à pesées fermé.

a) *Dosage de l'acide carbonique.* — On traite comme il a été dit précédemment par l'acide sulfurique étendu 0,35-0,50 de la substance.

b) *Dosage des métaux.*

1. *Marche de l'analyse en l'absence du fer et du manganèse.* — La solution chlorhydrique de la substance est mélangée avec de l'ammoniac et de l'oxalate d'ammonium, l'oxalate de calcium est séparé par filtration et dans le filtratum le magnésium est précipité par le phosphate de sodium et d'ammonium, $Na(AzH^4)HPO^3$, sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien.

Le calcium est pesé à l'état d'oxyde et le magnésium à l'état de pyrophosphate.

Séparation du calcium et du magnésium. — Dans un petit gobelet de verre couvert de 150 centimètres cubes de capacité environ, on arrose d'abord à peu près 1 gramme de la substance avec un peu d'eau et ensuite en ajoutant peu à peu de l'acide chlorhydrique on la fait

entrer en dissolution¹. Cette opération doit autant que possible être faite à froid et ce n'est qu'après que tout s'est dissous que l'on chasse complètement l'acide carbonique de la solution, en chauffant doucement. Cela fait, on lave avec soin à l'aide de la fiole à jet le verre de montre et la partie supérieure de la paroi du gobelet de verre. Dans le cas de la présence de particules de gangue, qui lorsqu'on les touche avec une baguette de verre produisent un bruit de grincement, on les sépare par filtration sur un petit filtre exempt de cendre² et on lave à l'eau bouillante. Le filtratum est recueilli dans un gobelet de verre d'environ 400 centimètres cubes de capacité.

Précipitation du calcium sous forme d'oxalate et dosage à l'état d'oxyde de calcium. — Voy. p. 306³.

Précipitation du magnésium sous forme de phosphate ammoniacomagnésien et son dosage à l'état de pyrophosphate de magnésium. — Après avoir évaporé à part l'eau provenant du lavage de l'oxalate de calcium⁴ et l'avoir réuni à la solution principale contenue dans le gobelet de verre, on mélange le liquide à froid avec 1/3 de son volume d'ammoniaque (à 0,94 de densité). Maintenant, on ajoute goutte à goutte et en agitant, mais sans toucher les parois du vase avec la baguette de verre, une solution limpide de phosphate de sodium et d'ammonium (sel de phosphore) et en quantité telle qu'après cessation de la formation d'un précipité on en ait encore versé un volume à peu près égal à celui qui a été consommé jusque-là.

Après avoir abandonné le mélange à lui-même à froid pendant douze

¹ Afin, lors de la séparation du calcium d'avec le magnésium, à effectuer ultérieurement à l'aide de l'oxalate d'ammonium, d'empêcher qu'il ne se précipite en même temps de l'oxalate de magnésium et d'ammonium, il est nécessaire d'employer pour la dissolution un grand excès d'acide chlorhydrique (à peu près 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 1,12 de densité).

² Même s'il n'y a pas de gangue, on effectue la dissolution dans un gobelet de verre, afin d'éviter autant que possible des pertes, par suite de l'effervescence produite par l'acide carbonique.

³ On n'ajoute pas d'abord de l'oxalate d'ammonium et ensuite de l'ammoniaque parce qu'alors — abstraction faite de ce que l'oxalate de calcium se sépare sous une forme moins facile à laver — on se prive des avantages suivants : 1° Si l'on ajoute d'abord de l'ammoniaque à la solution acide, de la magnésie sera précipitée, s'il n'y a pas une quantité suffisante d'acide chlorhydrique. On peut donc alors — en redissolvant le précipité dans l'acide chlorhydrique et ajoutant de nouveau de l'ammoniaque — corriger cette erreur, que dans l'autre cas on ne peut pas reconnaître. 2° Si l'on ajoute d'abord de l'oxalate d'ammonium au liquide, la quantité de réactif à employer ne peut pas être contrôlée.

⁴ Si l'on pousse trop loin l'évaporation, il se sépare facilement des sels de magnésium basiques solubles dans l'eau, que l'on redissout en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique.

heures (le mieux sous une cloche de verre), on filtre le précipité de phosphate de magnésium et d'ammonium.

Transformation du phosphate ammoniaco-magnésien en pyrophosphate de magnésium.

a) *Avec emploi d'un creuset de Gooch.* — On opère exactement comme il a été indiqué pour la filtration de l'arséniacé ammoniaco-magnésien, mais on se sert pour le lavage du précipité d'un mélange de 1 volume d'ammoniaque (densité 0,96) et 3 volumes d'eau¹ et on l'arrête dès que le filtratum, acidifié avec un peu d'acide azotique, ne donne plus la réaction du chlore. Lorsque le précipité a été séché par aspiration, on l'imprègne avec une solution d'azotate d'ammonium à 10 p. 100, versée goutte à goutte². Le creuset desséché est ensuite chauffé comme il a été indiqué à la page 273, mais il n'est pas nécessaire d'effectuer le chauffage dans un courant d'oxygène. Il reste du pyrophosphate de magnésium blanc, $Mg^2P^2O^7$, qui est pesé dans le creuset couvert³.

b) *Avec emploi d'un filtre en papier.* — Le précipité est, comme il vient d'être dit, lavé et imprégné d'azotate d'ammonium. Après dessiccation, on l'enlève du filtre aussi complètement que possible et on dissout ce qui est resté sur ce dernier avec de l'acide étendu chaud, en recueillant la solution dans un creuset de porcelaine pesé⁴. On évapore cette solution au bain-marie et l'on chauffe le résidu d'abord sur la tour de FINKENER et ensuite sur le brûleur, jusqu'à ce qu'il paraisse blanc. Après que le creuset s'est refroidi, on y ajoute la masse principale du précipité et l'on calcine le tout comme il a été indiqué en a.

II. *Marche de l'analyse en présence du fer et du manganèse.* — Les minéraux appartenant à cette catégorie contiennent souvent du fer et

¹ Le phosphate ammoniaco-magnésium, étant un peu décomposé par l'eau pure, doit être lavé avec de l'ammoniaque étendue. Mais, après le déplacement des sels dissous, il est aussi un peu soluble dans le liquide de lavage. On doit donc pour cette raison éviter de prolonger inutilement le lavage et essayer fréquemment le filtratum pour savoir s'il donne encore la réaction du chlore.

² L'addition d'azotate d'ammonium a pour but, lors de la calcination ultérieure du précipité, de brûler complètement les particules charbonneuses, qui proviennent des substances empreumatiques contenues dans l'ammoniaque. Autrement, il offre une couleur grise.

³ Lors de la décomposition en pyrophosphate, qui a lieu au rouge, le contenu du creuset est porté à une vive incandescence.

⁴ L'élimination du filtre est nécessaire, parce que le charbon du papier à filtrer imprégné de solutions salines est difficilement combustible.

du *manganèse*. Si ces métaux sont en grande quantité, il faut suivre les indications données pour l'exemple suivant, en présence de faibles quantités, on opère comme il suit.

Séparation de petites quantités de fer ou de manganèse d'avec le calcium et le magnésium. — La solution du carbonate est oxydée au moyen d'acide azotique ajouté goutte à goutte et la gangue est séparée par filtration. On recueille le filtratum dans une capsule en porcelaine et on le sursature à l'ébullition avec de l'ammoniaque exempte d'acide carbonique. Le précipité est immédiatement filtré, lavé à l'eau bouillante et redissous avec de l'acide chlorhydrique bouillant, la solution étant reçue dans la capsule. La précipitation est ensuite répétée⁴ et l'hydroxyde ferrique lavé est transformé en oxyde ferrique.

Avec cette méthode de travail, le manganèse se trouve dans le filtratum qui contient le calcium et le magnésium. On en précipite, comme il a été indiqué, le calcium à l'état d'oxalate, mais, une fois la précipitation achevée, on ajoute à froid 1-2 centimètres cubes de peroxyde d'hydrogène. Tout le manganèse se mélange sous forme d'oxyde inférieur hydraté à l'oxalate de calcium. Maintenant, le mélange est traité comme l'oxalate de calcium seul et le poids est déterminé.

On humecte le résidu de la calcination avec de l'eau et on fait entrer tout l'oxyde de calcium en dissolution à l'état d'azotate, en ajoutant à froid goutte à goutte de l'acide azotique (densité 1,2). Les flocons d'oxyde manganoso-manganique flottant dans la dissolution sont séparés sur un petit filtre et lavés avec de l'eau. Le résidu est calciné au contact de l'air. Avec son poids, on calcule la teneur en manganèse de la substance analysée. Si on retranche ce poids de celui du mélange, on obtient le poids de l'oxyde de calcium, dont la quantité peut encore éventuellement être déterminée directement par précipitation de la solution de l'azotate.

Dosage volumétrique du calcium. — Voyez la page 72.

2. — Mélange isomorphe de carbonate ferreux de carbonate manganoux, de carbonate de calcium et de carbonate de magnésium.

La *dialogite* et la *manganocalcite*, la *sidérose* (fer spathique), la *breu-*

⁴ La répétition de la précipitation est nécessaire pour obtenir la séparation complète, parce que le magnésium surtout passe très facilement dans le précipité. Lors de ces précipitations, les vapeurs des liquides en ébullition s'opposent à l'accès de l'air. L'oxydation du sel manganoux qui se trouve dans la dissolution, par conséquent la précipitation simultanée de bioxyde de manganèse hydraté, est ainsi empêchée.

nerite, les dolomies ferrifères et manganésifères sont des mélanges de ce genre. Un grand nombre de magnésites et de calcaires contiennent aussi ces éléments, dont la quantité peut varier beaucoup.

La préparation préliminaire de l'échantillon et le dosage de l'acide carbonique sont effectués comme il a été indiqué dans l'exemple 1.

Dosage des métaux. Marche de l'analyse. — De la solution oxydée, le fer est séparé à l'état d'*acétate ferrique* basique et dans le liquide filtré le manganèse est précipité soit sous forme de sulfure par le polysulfure d'ammonium, soit à l'état de peroxyde hydraté au moyen du brome.

Après filtration de ce précipité, on précipite le calcium à l'état d'oxalate et le magnésium sous forme de phosphate ammoniacomagnésien.

Le manganèse est pesé sous forme de sulfure ou d'oxyde manganosomanganique, le calcium à l'état d'oxyde et le magnésium sous forme de pyrophosphate.

Si le manganèse est en petites quantités, il convient de séparer le calcium avant le manganèse, ce à quoi, en présence d'une quantité suffisante d'un sel ammoniacal — qui éventuellement est ajouté préalablement — on arrive facilement avec l'oxalate d'ammonium. Dans le liquide filtré, on précipite le manganèse par le sulfure d'ammonium et ensuite — sans détruire le sulfure d'ammonium — le magnésium par le phosphate de sodium.

L'oxyde de calcium obtenu est essayé pour manganèse d'après la page 320.

Dissolution. — Environ 1 gramme est dissous dans l'acide chlorhydrique, dont il faut autant que possible éviter un excès. Le sel ferreux présent est transformé en sel ferrique au moyen d'acide azotique (à 1,4 de densité), ajouté goutte à goutte à la solution bouillante (voy. p. 268), celle-ci est ensuite étendue d'eau, la gangue qui peut être présente est séparée par filtration, le filtre est lavé avec soin et le filtratum, recueilli dans une grande capsule de porcelaine, est évaporé au bain-marie jusqu'à siccité presque complète.

Le résidu est dissous comme on l'a expliqué à la page 278 et étendu avec de l'eau à 800 centimètres cubes environ.

*Séparation du fer d'avec le manganèse, le calcium et le magnésium par l'acétate de sodium*¹. — La solution étendue froide est mélangée avec du carbonate de sodium exactement jusqu'à ce qu'un précipité

¹ Il ne faut employer que de l'acétate de sodium recristallisé et *exempt de calcium*.

commence à se former, on ajoute ensuite de l'acétate de sodium, on chauffe à l'ébullition et on filtre le précipité. Toutes les indications qui ont été données pour la séparation du fer d'avec le nickel et le cobalt sont également applicables à cette séparation (voy. p. 278).

Le filtratum principal est recueilli dans un gobelet de verre, l'eau de lavage dans une grande capsule en porcelaine et le dernier liquide est évaporé à part.

Le précipité d'acétate ferrique basique est dissous dans l'acide chlorhydrique, la dissolution est évaporée jusqu'à ce que la majeure partie de l'acide soit chassée, la précipitation avec l'acétate de sodium est renouvelée, le précipité est dissous dans l'acide chlorhydrique et après précipitation par l'ammoniaque le fer est pesé à l'état d'oxyde ferrique¹.

Tout le filtratum obtenu est recueilli dans la capsule qui contient le résidu de l'eau de lavage de la *première* précipitation par l'acétate évaporée dans l'entre-temps et il est également évaporé. Le résidu est dissous par addition de quelques gouttes d'acide sulfureux² et la solution est réunie au premier filtratum principal.

Séparation du manganèse d'avec le calcium et le magnésium.

a) *Avec le polysulfure d'ammonium.* — Les liquides filtrés des deux précipitations par l'acétate de sodium, réunis dans un gobelet de verre, sont neutralisés à froid avec de l'ammoniaque et s'il se produit un précipité, on le redissout en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On chauffe ensuite à l'ébullition, on mélange avec 10 centimètres cubes environ de polysulfure d'ammonium et l'on fait encore bouillir pendant à peu près dix minutes. Lorsque le liquide s'est un peu refroidi, on ajoute encore une petite quantité de polysulfure et au bout d'un quart d'heure on porte le sulfure de manganèse³ sur un filtre

¹ Le liquide provenant de la filtration du précipité d'hydroxyde ferrique produit par l'ammoniaque est rejeté et non réuni à ceux qui sont obtenus lors des précipitations par l'acétate de sodium.

² On ajoute de l'acide sulfureux, afin de redissoudre l'oxyde supérieur, formé par l'action de l'oxygène de l'air, qui a pu se séparer.

³ Dans ces conditions, le sulfure de manganèse précipité n'est pas couleur de chair et amorphe, mais vert et en cristaux microscopiques. Cela est peut-être dû à ce qu'il se forme ici MnS , tandis qu'à froid c'est $Mn \begin{smallmatrix} SH \\ OH \end{smallmatrix}$ qui prend naissance; sous l'influence de l'ébullition et en présence de sels ammoniacaux, il se produirait par conséquent un dédoublement de H^2O . Le polysulfure d'ammonium employé pour la précipitation doit être fraîchement préparé.

En présence de grandes quantités de calcium et de magnésium, le sulfure de manganèse contient aussi de petites quantités de ces éléments. Le précipité encore

double. Si le liquide coule trouble, on porte d'abord sur le filtre le précipité brassé et on n'y verse le liquide que lorsque le filtratum coule clair. On lave à l'eau bouillante additionnée de quelques gouttes de sulfure d'ammonium, jusqu'à ce que le filtratum ne donne plus la réaction du chlore¹.

Dosage du manganèse sous forme de sulfure. — Le précipité est desséché avec le filtre, il en est enlevé en majeure partie, le filtre est brûlé seul dans le creuset de Rose et, après addition de fleur de soufre, comme on l'a dit à la page 226, on met aussi dans le creuset la masse principale du précipité. Pour transformer le contenu du creuset en sulfure de manganèse par chauffage dans le courant d'hydrogène, on fait passer le gaz *assez vivement* à travers le creuset. Lorsque l'air est complètement expulsé, on chauffe au rouge, on continue ce chauffage après la combustion du soufre pendant encore deux minutes environ et on laisse ensuite le creuset se refroidir lentement. On porte ce dernier encore un peu chaud dans l'exsiccateur et finalement on le pèse.

L'opération est renouvelée, après addition d'un peu de soufre, jusqu'à constance de poids. Suivant le degré de la température employée, le sulfure, MnS, obtenu de cette manière, offre une coloration verte ou noir verdâtre².

b) *Séparation du manganèse d'avec le calcium et le magnésium par l'eau de brome.* — Le résidu des solutions réunies provenant des filtrations des précipités d'acétate ferrique est dissous comme il a été dit et la solution obtenue est mélangée à froid avec du carbonate de sodium, exactement jusqu'à ce qu'il se forme un léger précipité blanc. Ce précipité est redissous par addition de quelques gouttes d'acide acétique. Maintenant, on ajoute une solution de brome dans le bromure de potassium, on chauffe le liquide au bain-marie presque jusqu'à l'ébullition et on laisse se déposer à froid le précipité brun foncé ou noir d'oxydes inférieurs du manganèse ainsi produit (ces oxydes offrent une composition variable). On essaie ensuite si la précipitation est complète en

humide est alors dissous dans l'acide chlorhydrique bouillant (à 1,10 de densité). La précipitation est renouvelée comme il a été dit, sans s'occuper du soufre séparé, et les liquides filtrés des deux précipitations sont réunis.

¹ Pour effectuer un essai pour chlore en présence de sulfure d'ammonium, on mélange d'abord le liquide avec une solution de sulfate ferrique acidifiée par l'acide sulfurique (solution d'alun de fer), on filtre le soufre et on essaie le filtratum par l'azotate d'argent.

² Sur les bords, on voit souvent apparaître une légère coloration rouge, qui provient d'une oxydation partielle. Mais cette trace d'oxygène ne nuit en rien à l'exactitude de la méthode décrite.

ajoutant encore un peu de solution de brome au liquide clair surnageant le précipité¹. Si alors ce liquide se colore en rouge, par suite de la formation d'acide permanganique, on est certain que tout le manganèse est précipité. On ajoute alors (afin de réduire l'acide permanganique en bioxyde de manganèse) quelques gouttes d'alcool, on agite et on chauffe — dans l'un comme dans l'autre cas — jusqu'à ce que le précipité se soit complètement déposé. Celui-ci est maintenant séparé par filtration, les particules adhérentes aux parois du vase y sont laissées et le tout est complètement lavé à l'eau pure.

Le mélange d'oxydes supérieurs du manganèse obtenu d'après cette méthode contient du sodium, ainsi que du calcium, s'il existe de grandes quantités de ce dernier métal, et il ne peut, par suite, être pesé immédiatement. Pour le purifier, on le fait entrer en dissolution et on recommence la précipitation du manganèse avec le peroxyde d'hydrogène. A cet effet, on fait tomber le précipité à l'aide de la fiole à jet du filtre dans le gobelet de verre dont on s'est servi pour la précipitation, on dissout tout dans l'acide chlorhydrique chaud à 1,12 de densité, en ajoutant un peu d'acide sulfureux, on évapore la solution obtenue dans une capsule jusqu'à ce que la majeure partie de l'acide en excès soit éliminée et avec aussi peu d'eau que possible on fait tomber le résidu dans un gobelet de verre d'environ 300 centimètres cubes de capacité.

*Précipitation du manganèse par le peroxyde d'hydrogène et son dosage sous forme d'oxyde salin*². — La solution du sel manganéux légèrement acide est mélangée avec 2-3 centimètres cubes de peroxyde d'hydrogène, elle est ensuite sursaturée par l'ammoniaque³ et maintenant on chauffe à l'ébullition tant qu'il se produit un dégagement gazeux⁴. Le précipité de bioxyde de manganèse hydraté brun noir ainsi produit⁵ est séparé par filtration, puis lavé à l'eau bouillante pure; il

¹ La précipitation du manganèse par le brome (ou par le chlore) n'est complète qu'en l'absence d'acides minéraux libres. C'est ce qui a lieu ici par suite de la précédente précipitation avec l'acétate de sodium. En présence d'acide chlorhydrique libre, on mélange d'abord la solution avec quelques grammes d'acétate de sodium, ce qui met en liberté de l'acide acétique.

² On peut aussi employer pour la précipitation, au lieu du peroxyde d'hydrogène, le sulfure d'ammonium, comme il est indiqué en *a* et doser le manganèse sous forme de sulfure.

³ La solution doit aussi être ammoniacale une fois la précipitation effectuée, parce que sans cela le peroxyde de manganèse et le peroxyde d'hydrogène réagissent l'un sur l'autre en donnant naissance à un sel manganéux et à de l'oxygène.

⁴ Il faut procéder avec précaution, parce que, par suite de l'intensité du dégagement d'oxygène, le contenu du vase déborde facilement.

⁵ Le précipité offre à peu près la composition : $MnO, 5MnO^2$.

est ensuite transformé par un chauffage au rouge intense, effectué sur le chalumeau dans le creuset de porcelaine au contact de l'air, en oxyde salin de manganèse, Mn^3O_4 , brun, qu'un chauffage rend plus foncé, et on recommence la calcination, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de diminution de poids.

Dosage du calcium et du magnésium.

a) *Après la précipitation du manganèse par le sulfure d'ammonium.*

— Les liquides filtrés réunis recueillis dans une capsule sont évaporés au bain-marie presque jusqu'à siccité, afin de détruire le précipitant en excès, le résidu est de nouveau évaporé avec de l'acide chlorhydrique et ensuite repris par l'eau bouillante avec addition d'environ 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. Maintenant, on sépare à l'aide d'un filtre compact¹ le soufre précipité, puis — sans brasser fortement le contenu du filtre — on le lave avec de l'eau bouillante additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique, et dans le filtratum on dose le calcium et le magnésium, d'après les indications données dans l'exemple précédent.

b) *Après la précipitation du manganèse avec le brome.* — On évapore le filtratum à un volume convenable, on le réunit au filtratum de la seconde précipitation² et l'on précipite le calcium et le magnésium comme il a été indiqué.

Dosage volumétrique du fer. — Si le fer présent sous forme de sel ferreux doit être dosé, on procède d'après la page 70, 2 ou la page 84; la teneur en fer totale peut être déterminée d'après la page 67, 1 ou la page 84, ou bien encore — après oxydation préalable — d'après la page 106.

Dosage volumétrique du manganèse. — Voy. p. 75 et 79.

Dosage volumétrique du calcium. — Voy. p. 72.

E. — PHOSPHATES

A. — GÉNÉRALITÉS

Les phosphates naturels, de même que les phosphates préparés arti-

¹ Il doit brûler sans résidu; s'il y en avait un, il serait formé de sulfate de calcium.

² Si après la première précipitation avec le brome, la seconde avait été faite avec le peroxyde d'hydrogène, on acidifie le filtratum provenant de cette deuxième précipitation avec de l'acide chlorhydrique, avant de le réunir au filtratum principal.

Si l'on a précipité la seconde fois avec du sulfure d'ammonium, on évapore d'abord le filtratum pour séparer le soufre — comme on l'a indiqué plus haut, — on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique et on le réunit à la solution principale.

ficiellement, sont fréquemment l'objet de l'analyse. Les uns sont insolubles dans l'eau, mais décomposables par les acides, comme les minéraux appartenant au groupe de l'apatite, les phosphorites, les scories Thomas, etc., les autres sont solubles dans l'eau, comme les phosphates alcalins.

S'il ne s'agit que de doser l'*acide phosphorique* dans ces substances on peut, par conséquent, *renoncer* à la détermination de la quantité des métaux présents; le problème à résoudre est alors assez simple.

Avec les *phosphates solubles dans l'eau* la précipitation a lieu par la mixture de magnésie et le dosage sous forme de pyrophosphate de magnésium.

Avec les *phosphates qui ne sont solubles que dans les acides*, l'acide phosphorique, comme il sera indiqué plus loin, est séparé par le mélange molybdique et ensuite dosé de différentes manières.

Mais si les *métaux* doivent aussi être dosés, si par conséquent une analyse complète des phosphates doit être effectuée, cela offre souvent des difficultés.

Un grand nombre de métaux peuvent, il est vrai, être facilement séparés de l'acide phosphorique. Les métaux séparables, en solution acide, par l'hydrogène sulfuré, comme l'arsenic, le cuivre, le plomb, etc., peuvent être précipités à l'état de sulfures et ensuite dosés d'après des méthodes particulières. Dans la solution provenant de la filtration des sulfures, l'acide phosphorique est ensuite dosé par la mixture de magnésie. Le fer, le zinc, le nickel et le cobalt peuvent, après sursaturation de la solution acide avec de l'ammoniaque, être transformés en sulfures par le sulfure d'ammonium, tandis que l'acide phosphorique reste dans la solution à l'état de phosphate d'ammonium et peut également être séparé de la façon qui vient d'être indiquée.

Pour de nombreux phosphates, il existe, suivant la nature du métal, des méthodes de séparation *spéciales*. Ainsi, on peut dans le phosphate d'argent séparer l'argent en solution azotique par l'acide chlorhydrique, dans le phosphate de baryum séparer le baryum en solution chlorhydrique au moyen de l'acide sulfurique. D'autres phosphates métalliques peuvent être transformés par désagrégation avec du carbonate de sodium en phosphate de sodium soluble dans l'eau et en oxydes ou carbonates métalliques insolubles dans ce liquide.

Des solutions des phosphates alcalins, l'acide phosphorique peut être séparé par l'acétate de plomb, l'azotate mercurieux ou le chlorure ferreux; la quantité de l'alcali peut ensuite être déterminée dans le filtratum et alors l'acide phosphorique peut être précipité dans un essai par-

liculier au moyen de la mixture de magnésie (voy. l'exemple 1).

Mais les phosphates qui ont pour l'industrie une grande importance, dont par conséquent l'analyse offre une importance particulière, c'est-à-dire ceux de l'aluminium, du magnésium et du calcium, ne peuvent pas précisément être analysés d'après ces indications générales. Ils exigent des méthodes de séparation toutes particulières, qui seront exposées dans les différents exemples.

Précipitation et dosage de l'acide phosphorique.

a) *Précipitation à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien et dosage sous forme de pyrophosphate de magnésium.* — Pour obtenir une séparation complète au moyen de la mixture de magnésie, l'acide phosphorique doit être précipité en solution ammoniacale. La solution ne doit pas, par conséquent, contenir d'autres substances qui sont précipitées par l'ammoniaque, que ce soit à l'état d'hydroxydes ou de phosphates. L'arsenic, qui, sous forme d'acide arsénique donne dans les mêmes conditions une combinaison de composition analogue, doit aussi être préalablement éliminé (par l'hydrogène sulfuré).

D'après l'une des méthodes décrites précédemment, on sépare les métaux d'avec l'acide phosphorique et l'on procède ensuite comme il suit : Si l'on a précipité avec l'hydrogène sulfuré, on chauffe le liquide jusqu'à disparition de ce dernier. Si l'on a employé le sulfure d'ammonium pour la séparation du métal, on en décompose l'excès par l'acide chlorhydrique et l'on sépare ensuite le soufre par filtration (voy. p. 325, a). Si l'on a désagrégé avec le carbonate de sodium, on acidifie avec précaution la solution filtrée avec de l'acide chlorhydrique et l'on expulse l'acide carbonique en chauffant. Dans ce cas, on élimine maintenant par évaporation la majeure partie de l'acide en excès.

Précipitation de l'acide phosphorique par la mixture de magnésie. — La solution limpide, froide et pas trop concentrée est mélangée jusqu'à réaction alcaline faible avec de l'ammoniaque et additionnée goutte à goutte de mixture de magnésie¹ tant qu'il se produit un précipité. Il est convenable pendant ce temps d'agiter la solution avec une baguette de verre², sans toucher les parois du vase. Lorsque le précipité s'est déposé, on ajoute à la solution, également par petites portions et en

¹ Préparée en mélangeant du chlorure de magnésium avec du chlorure d'ammonium en quantité suffisante pour que l'ammoniaque ne puisse pas produire de précipité d'hydrate de magnésium, et ajoutant de l'ammoniaque.

² Il est convenable de recouvrir la baguette de verre avec un bout de tuyau de caoutchouc.

agitant, un tiers de son volume d'ammoniaque (densité 0,96)¹. Cela fait, on laisse reposer le vase couvert pendant douze heures, en le plaçant sous une cloche fermant hermétiquement; au bout de ce temps, on filtre le précipité et on le lave (voy. p. 319 et 320).

Transformation du phosphate ammoniaco-magnésien en pyrophosphate de magnésium. — Voy. p. 319 et 320².

b) *Précipitation par la mixture molybdique*³. — L'acide phosphorique est séparé par la mixture molybdique (réactif nitro-molybdique) et le précipité est transformé en *phosphomolybdate d'ammonium* ou en *acide phosphomolybdique*. Il peut aussi, après dissolution dans l'ammoniaque, être converti en *phosphate ammoniaco-magnésien*.

Précipitation. — La solution à précipiter doit être exempte de silicium et d'arsenic⁴, elle ne doit pas contenir d'acides organiques, comme les acides tartrique et oxalique, peu ou pas du tout d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique, et autant que possible seulement de l'acide azotique et en outre elle ne doit offrir qu'une réaction acide faible.

A l'aide du mélange molybdique, on peut dans une pareille solution effectuer de la manière suivante la séparation de l'acide phosphorique d'avec tous les métaux. On mélange la solution azotique modérément concentrée avec de l'ammoniaque exactement jusqu'au point où il

¹ Il faut opérer dans ces conditions, afin d'éviter la formation de $(\text{AzH}_4)_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Mg}^2(\text{PO}_4)_2$. Le premier corps donnerait lors de la calcination $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$, qui se transforme avec perte de P^2O_5 en $\text{Mg}^2\text{P}^2\text{O}_7$. Le dernier n'est pas altéré par la calcination. Dans les deux cas, on obtiendrait donc un résultat erroné.

² Si la solution à précipiter contient de grandes quantités d'acide sulfurique ou de potassium, le précipité n'est pas lavé complètement, mais dissous dans l'acide chlorhydrique, et, après addition d'un peu de mixture de magnésie, il est de nouveau précipité par l'ammoniaque.

En présence de très faibles quantités d'acide phosphorique et de grandes quantités de sels de potassium, de sodium et d'ammonium, on emploie pour la précipitation une quantité plus grande de mixture de magnésie, 1/2 volume d'ammoniaque et 1/3 de volume d'alcool, on laisse reposer plusieurs jours sous une cloche et on dissout dans l'acide chlorhydrique le précipité séparé par filtration, pour recommencer, comme on l'a dit, la précipitation.

³ Pour préparer cette mixture, on ajoute lentement, en évitant une élévation de température, une solution de 80 grammes de paramolybdate d'ammonium $([\text{AzH}_4]_6\text{Mo}_7\text{O}_{44} + 4\text{H}_2\text{O})$ dans 640 centimètres cubes d'eau et 160 centimètres cubes d'ammoniaque (densité 0,92) à un mélange de 960 centimètres cubes d'acide azotique (densité 1,2) et 240 centimètres cubes d'eau. Le mélange est conservé dans un flacon imparfaitement couvert, non fermé avec un bouchon, parce que sans cela il se sépare facilement de l'acide molybdique hydraté jaune.

⁴ Le silicomolybdate d'ammonium et l'arséniomolybdate d'ammonium sont des combinaisons analogues au phosphomolybdate d'ammonium.

commence à se former un précipité¹ et l'on redissout ce dernier avec quelques gouttes d'acide azotique. Maintenant, en agitant continuellement, on ajoute la solution molybdique et on opère de façon que un quart environ du volume de la solution soit formé de mixture molybdique en excès². On met ensuite dans le gobelet de verre un nombre de grammes d'azotate d'ammonium cristallisé³ égal à la cinquième partie des centimètres cubes du réactif employés.

On abandonne alors le précipité à lui-même à froid pendant vingt-quatre heures ou à 50° pendant quatre à six heures⁴. Une petite partie de la solution absolument claire, filtrée au bout de ce temps, est ensuite essayée par addition de un quart de volume du mélange molybdique, afin de savoir si la précipitation est complète. S'il n'en est pas ainsi, on réunit la partie filtrée à la solution principale et l'on sépare le reste de l'acide phosphorique par une nouvelle addition du réactif.

Après que tout l'acide phosphorique a été précipité, on sépare le précipité par filtration.

Si l'on travaille d'après la méthode mentionnée plus loin en 1, on porte le précipité sur un filtre sans plis, préalablement humecté avec une solution à 20 p. 100 d'azotate d'ammonium et on le lave avec une quantité aussi petite que possible de la même solution, jusqu'à ce qu'une goutte du filtratum ne soit plus brunie par une solution fraîchement préparée de ferrocyanure de potassium⁵. On le lave ensuite encore une fois avec aussi peu d'eau que possible, ajoutée goutte à goutte. Si au contraire on veut effectuer le dosage d'après la méthode 2,

¹ Ce n'est que lors de l'analyse de phosphates alcalins qu'il ne peut pas se produire de précipité. Cependant, ces composés ne sont pas le plus souvent analysés d'après cette méthode (voyez l'exemple 1).

² On peut ici se dispenser de discuter la question de savoir si la composition du précipité est représentée par l'expression $(\text{AzH}_4)_2\text{P}^2\text{O}_6 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HAzO}_3$, comme cela est admis par différents chimistes, ou autrement; en tout cas, si la précipitation est effectuée exactement, le précipité contient toujours 24 mol. MoO_3 pour 1 mol. P^2O_6 . Par conséquent, 0,1 gr. P^2O_6 exige pour sa précipitation environ 2,45 gr. MoO_3 ou environ 3 grammes de paramolybdate d'ammonium. 1 centimètre cube du mélange préparé comme il est dit plus haut précipite donc environ 0,0014 gr. P^2O_6 . Mais on emploie du réactif pour la précipitation une fois et demie ou deux fois la quantité calculée.

³ Cela est nécessaire pour rendre complète la séparation du précipité, qui est un peu soluble dans l'eau. On emploie de l'azotate d'ammonium cristallisé, parce que ce dernier est exempt d'acide silicique, contrairement à ce qui a lieu pour celui qui est fraîchement préparé avec de l'ammoniaque et de l'acide azotique.

⁴ Comme il peut aussi se séparer de l'acide molybdique, il n'est pas convenable de chauffer lorsqu'on emploie les méthodes de dosage 1 et 2.

⁵ Le ferrocyanure de potassium donne dans les solutions acides des molybdates un précipité brun; lorsque les solutions sont étendues, il ne se produit qu'une coloration.

on emploie un creuset de Gooch et on procède du reste comme il vient d'être indiqué.

Si finalement on doit effectuer la transformation en phosphate ammoniaco-magnésien, on se sert d'un filtre en papier, on travaille également comme il a été décrit, mais on se dispense d'éliminer l'azotate d'ammonium par lavage à l'eau.

1. *Pesée directe du précipité sous forme de phosphomolybdate d'ammonium.* — A l'aide de la fiole à jet, on fait tomber le précipité du filtre dans un creuset de porcelaine et l'on évapore à siccité le contenu de ce dernier. Le peu qui est resté sur le filtre et dans le verre est dissous dans aussi peu que possible d'ammoniaque chaude, la solution étant recueillie dans une petite capsule de porcelaine; afin d'éliminer l'ammoniaque, la solution ainsi obtenue est évaporée à siccité, le résidu est dissous dans une goutte d'ammoniaque et le précipité est de nouveau séparé par acidification avec de l'acide azotique¹. Maintenant, à l'aide de la fiole à jet, on le fait *immédiatement* tomber dans le creuset de porcelaine, dans lequel l'eau a été dans l'entre-temps évaporée et dont le contenu est de nouveau porté jusqu'à siccité.

Maintenant, afin d'expulser l'eau et l'azotate d'ammonium, on chauffe le creuset sur la tour de FINKENER (au-dessus des 3 toiles métalliques), jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus aucun produit de condensation sur un verre de montre placé au-dessus du creuset seulement pendant quelques instants. Comme il est très hygroscopique, on le met *immédiatement* à refroidir dans un exsiccateur au-dessus d'acide sulfurique et on pèse le creuset couvert.

Ainsi traité, le précipité est un mélange de différents phosphomolybdates d'ammonium anhydres, et il contient 3,753 p. 100 d'acide phosphorique (P^2O^5).

2. *Pesée directe du précipité sous forme d'acide phosphomolybdique.* — Le creuset de Gooch est placé avec le précipité dans un creuset de nickel, dont le fond est garni d'une plaque d'amiante et le tout est couvert avec un verre de montre. On chauffe d'abord doucement et on porte ensuite lentement le *fond* du creuset extérieur au rouge faible.

Lorsque l'odeur d'ammoniaque a tout à fait disparu et que le précipité a pris une couleur noir bleuâtre, on porte dans l'exsiccateur à acide sulfurique et on pèse dans le creuset couvert.

¹ On opère ainsi, parce que les grandes quantités d'azotate d'ammonium qui sont mélangées au précipité ne peuvent être que difficilement éliminées par chauffage. Sous l'influence de la chaleur, elles fondent, forment des bulles et peuvent facilement donner lieu à des pertes par projection.

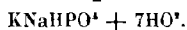
Le résidu (qui retient un peu d'azote et un oxyde inférieur de molybdène) contient 3,946 p. 100 d'acide phosphorique¹.

3° *Transformation du phosphomolybdate d'ammonium en phosphate ammoniac-magnésien.* — La masse principale du précipité qui se trouve sur le filtre est dissoute avec de l'ammoniaque chaude étendue, ajoutée goutte à goutte², et la solution est reçue dans le vase où a eu lieu la précipitation et dans lequel se trouve le reste du précipité adhérent aux parois. Le filtre est lavé complètement à l'eau bouillante; la solution contenue dans le gobelet de verre, dont le volume s'élève à 100 centimètres cubes environ, est précipitée à froid par la mixture de magnésie ajoutée goutte à goutte³, en procédant comme il a été dit à la page 327, et le précipité, comme on l'a également déjà expliqué, est transformé en pyrophosphate de magnésium⁴.

c) *Dosage volumétrique de l'acide phosphorique.* — Voy. p. 119.

B. — EXEMPLES

1. — Orthophosphate de potassium et de sodium⁵.



Marche de l'analyse. — 1° De la solution aqueuse du sel, l'acide

¹ Lorsqu'on chauffe le précipité, il est réduit par l'hydrogène de l'ammoniaque un peu d'acide molybdique et il se forme en même temps de l'azoture de molybdène. Par suite du poids moléculaire élevé de l'acide phosphomolybdique, ces deux réactions n'ont aucune importance pour le résultat numérique.

² Il se produit alors un mélange de molybdate d'ammonium et de phosphate d'ammonium, dont le premier n'est pas précipité en solution ammoniacale par la mixture de magnésie.

³ Lorsqu'on a affaire à de très grandes quantités, il convient de dissoudre le précipité lavé dans l'acide azotique et de répéter la précipitation, parce que de petites quantités d'acide molybdique, comme cela a lieu pour l'acide sulfurique, peuvent passer dans le précipité.

⁴ Dans certaines circonstances, il peut être désirable d'employer la méthode molybdique non seulement pour le dosage de l'acide phosphorique, mais encore pour doser dans le filtratum du précipité jaune certains métaux, comme l'aluminium, le magnésium et d'autres, qui ne peuvent pas être précipités de leur solution acide par l'hydrogène sulfuré.

En pareil cas, le molybdène doit d'abord être éliminé par l'hydrogène sulfuré de la manière suivante : On évapore la solution au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide azotique, on couvre avec un verre de montre, on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré et l'on chauffe au bain-marie, jusqu'à ce que le vif dégagement de chlore ait cessé. Lorsque, par une nouvelle addition d'acide chlorhydrique, on s'est assuré qu'il ne se dégage plus de chlore et par suite que l'acide azotique est complètement décomposé, on élimine par évaporation la majeure partie de l'acide chlorhydrique. Maintenant, sans s'occuper du trioxyde de molybdène séparé, on fait tomber le résidu, à l'aide de la fiole à jet, dans un flacon à pression et l'on précipite le molybdène par l'hydrogène sulfuré, exactement comme il a été indiqué pour l'arsenic. Le précipité est filtré, lavé avec de l'eau additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique étendu et rejeté. Dans le filtratum évaporé on dose ensuite le métal, dont il s'agit de déterminer la quantité.

⁵ Nous choisissons cet exemple, non seulement pour apprendre la séparation

phosphorique est précipité par le chlorure ferrique et l'acétate d'ammonium. Le filtratum est évaporé, les sels ammoniacaux sont expulsés et la somme des chlorures du potassium et du sodium est déterminée. Le potassium est séparé sous forme de chloroplatinate et pesé à l'état de platine. La teneur en sodium est calculée par différence.

2° On précipite l'acide phosphorique par l'acétate de plomb, dans la solution provenant de la filtration du précipité, on élimine le plomb par l'hydrogène sulfuré et on filtre pour séparer le sulfure de plomb. La solution contenant le potassium et le sodium est évaporée avec de l'acide sulfurique, les deux métaux sont pesés ensemble à l'état de sulfates et, après la pesée du potassium sous forme de platine, le sodium est dosé par différence.

Le dosage de l'acide phosphorique a lieu d'après l'une des méthodes suivantes : 1° Le précipité obtenu par le chlorure ferrique et l'acétate d'ammonium est pesé après calcination. 2° Le précipité obtenu avec l'acétate de plomb est transformé en sulfure par le sulfure d'ammonium, le sulfure de plomb est filtré, et dans le filtratum l'acide phosphorique est séparé par la mixture de magnésie. 3° Un essai particulier de la substance est précipité par la mixture de magnésie.

Dissolution et préparation préliminaire. — Environ 4 grammes de la substance sont dissous dans l'eau et le volume porté à 500 centimètres cubes (voy. p. 64) ; dans des parties aliquotes de la solution on effectue ensuite les dosages suivants :

Méthode 1.

Séparation de l'acide phosphorique d'avec le potassium et le sodium par le chlorure ferrique et l'acétate d'ammonium. — On mélange la solution avec un volume déterminé de solution de chlorure ferrique d'une teneur en fer connu, on neutralise par l'ammoniaque, on ajoute

extrêmement importante de l'acide phosphorique d'avec les métaux alcalins, mais encore pour expliquer dès maintenant la séparation des métaux alcalins l'un de l'autre.

L'exposé des exemples ultérieurs sera ainsi beaucoup simplifié.

Préparation. — On dissout dans l'eau bouillante jusqu'à saturation du phosphate de potassium du commerce (KH_2PO_4) et s'il y a un résidu on le sépare par filtration ; le filtratum est ensuite placé dans de l'eau froide et, en agitant sans interruption (cristallisation troublée), le sel maintenant pur est séparé sous forme d'une fine poudre cristalline. Il est séché d'abord par succion à l'aide de la pompe et ensuite à l'air. 2 molécules du sel sont dissoutes dans l'eau et mélangées avec une molécule de carbonate de sodium, également dissoute dans l'eau ; la solution est évaporée jusqu'à formation d'une pellicule cristalline et celle-ci est redissoute avec aussi peu d'eau que possible. Les cristaux monoclines, obtenus après un court repos, sont dépouillés de l'eau mère entre des feuilles de papier buvard et séchés à l'air.

de l'acétate d'ammonium et on précipite à chaud un mélange de phosphate ferrique et d'acétate ferrique basique. A cet effet, 100 centimètres cubes de la solution du phosphate sont étendus dans un gobelet de verre avec 150 centimètres cubes d'eau et additionnés de 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 1,12 de densité. On mélange maintenant à froid avec une fois et demie la quantité de fer calculée¹. Il ne doit pas alors se produire de précipité, autrement il n'y a pas assez d'acide chlorhydrique, qui dans ce cas doit être ajouté jusqu'à dissolution du précipité. Maintenant, on neutralise à froid avec de l'ammoniaque exactement jusqu'à ce qu'il se produise un précipité, on redissout ce dernier à l'aide d'une goutte d'acide chlorhydrique très étendu et l'on ajoute la solution aqueuse d'environ 3 grammes d'acétate d'ammonium² (voy. Précipitation du fer par l'acétate de sodium).

Lorsque, sur le bain-marie bouillant, on a chauffé jusqu'à ce que le précipité se soit complètement déposé, on filtre aussitôt dans une capsule, on lave le précipité à l'eau bouillante (en ayant soin de maintenir le filtre toujours plein) et on le dessèche à 100°.

Dosage de l'acide phosphorique sous forme de phosphate ferrique.

— Le précipité est enlevé du filtre aussi complètement que possible, celui-ci est brûlé seul dans un creuset de porcelaine, la masse principale y est ajoutée et maintenant chauffée au rouge au milieu d'un courant d'air vif. On humecte le résidu refroidi avec de l'acide azotique, on élimine ce dernier d'abord sur le bain-marie, ensuite sur la tour de FINKNER et on recommence la calcination³.

¹ Du fer chimiquement pur (voy. p. 61) est dissous dans l'eau régale, l'acide azotique est complètement expulsé par plusieurs évaporations avec de l'acide chlorhydrique et le résidu est repris par de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour que la solution aqueuse offre une coloration jaune clair pur. On détermine la teneur en fer par la méthode pondérale (qui est la plus convenable pour cela) et on donne à la solution le titre d'une liqueur normale décime.

Lors du calcul, on a à considérer que dans FePO_4 1 atome Fe est combiné avec 4 atome P.

² Au lieu de l'acétate d'ammonium, qu'il convient de préparer au moment d'en faire usage — par neutralisation d'ammoniaque avec de l'acide acétique (en employant le tournesol comme indicateur) — on peut aussi se servir de l'acétate de sodium, si dans le filtratum de la précipitation du phosphate on ne doit pas doser des métaux alcalins. Mais alors le précipité obtenu contient du sodium, il ne peut pas par conséquent être calciné directement. On doit, à cause de cela, le dissoudre dans l'acide chlorhydrique et recommencer la précipitation par l'ammoniaque. Mais comme un peu d'acide phosphorique est ainsi enlevé au précipité, et peut entrer en solution, il est toujours mieux, malgré la préparation un peu difficile d'acétate d'ammonium à réaction neutre, d'éviter l'emploi de l'acétate de sodium.

³ Cette méthode de travail est nécessaire, parce que les produits de décomposition de l'acétate basique agissent facilement sur le phosphate ferrique, en don-

Le précipité est un mélange de FePO_4 et de Fe_2O_3 . Il est convenable de considérer le premier comme $2\text{FePO}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$; le tout est par conséquent un mélange de m parties Fe_2O_3 et de n parties P_2O_5 . Avec la quantité du fer ajouté, on calcule celle du Fe_2O_3 présent ($2\text{Fe} = \text{Fe}_2\text{O}_3$), on retranche le poids ainsi trouvé de celui du mélange et l'on trouve ainsi le poids de l'acide phosphorique, P_2O_5 .

Dosage du potassium et du sodium à l'état de chlorures. — On évapore complètement au bain-marie la solution résultant de la filtration du précipité contenant l'acide phosphorique. Vers la fin, on favorise l'évaporation en brassant continuellement avec la baguette de verre les sels qui se séparent, jusqu'à ce que le résidu offre l'aspect d'une masse tout à fait pulvérulente et sèche. On expulse ensuite sur la tour de FINKENER la majeure partie des sels ammoniacaux et le reste en chauffant le vase sur une flamme nue, que l'on promène au-dessous de ce dernier, mais cependant en ne portant la température que jusqu'au rouge foncé. Après le refroidissement, on rassemble dans le milieu de la capsule, à l'aide de la fiole à jet contenant de l'eau bouillante, les particules qui adhèrent aux parois du vase, en commençant par le bord supérieur de ce dernier; la quantité d'eau employée pour cela doit être aussi petite que possible; on lave également la baguette de verre avec un peu d'eau bouillante; cela fait, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique et l'on évapore de nouveau à siccité¹, ce à quoi on arrive maintenant, à cause de l'absence de grandes quantités de sels ammoniacaux, sans qu'il soit nécessaire de brasser avec la baguette de verre. Le peu qui reste des sels ammoniacaux est alors expulsé comme il vient d'être indiqué.

Maintenant, on fait tomber le résidu avec un peu d'eau dans une capsule en platine pesée, on évapore la solution au bain-marie et on chauffe ensuite encore une fois le contenu de la capsule sur la tour de FINKENER. Cela doit être fait avec beaucoup de précautions, parce que les chlorures décrépitent très facilement; il faut donc élever très doucement la température, et éviter en outre de porter le creuset au rouge.

nant naissance à du phosphure de fer. Ce dernier doit être réoxydé par l'acide azotique.

A cause du danger de la formation de phosphure de platine (voy. p. 42), il ne faut pas se servir d'un creuset en platine pour la calcination du précipité.

¹ Lors de l'évaporation de l'acétate d'ammonium, le chlorure alcalin peut être transformé en carbonate alcalin. Comme celui-ci, pour le dosage subséquent, doit être retransformé en chlorure, l'addition d'acide chlorhydrique est nécessaire. Les combinaisons du cyanogène, qui, lors de l'évaporation peuvent également former des sels ammoniacaux seraient de cette façon également transformées en chlorures.

On porte le creuset encore chaud dans l'exsiccateur, on le laisse refroidir et on détermine le poids total des chlorures. L'opération est renouvelée jusqu'à constance de poids.

Séparation du potassium d'avec le sodium par l'acide chloroplatinique. — On dissout dans un peu d'eau les chlorures dont le poids a été déterminé, on fait tomber le liquide dans une capsule de porcelaine en lavant le vase le contenant et en évaporant on réduit le volume de façon qu'il reste environ 15 centimètres cubes de liquide pour 1 gramme du mélange. Maintenant, on ajoute de l'acide chloroplatinique en excès¹, puis 75 centimètres cubes d'alcool absolu et 15 centimètres cubes d'éther. On laisse reposer le tout pendant douze heures sous une cloche de verre, on filtre le précipité de chloroplatinate de potassium², on le lave avec le mélange éthéro-alcoolique (voy. p. 300) et on le dessèche.

Transformation du chloroplatinate de potassium en platine.

a) *Par réduction dans un courant d'hydrogène.* — Le sel, enveloppé dans le filtre, est chauffé d'abord avec beaucoup de précaution dans un creuset de Rose (comme il a été indiqué à la page 300 pour le chloroplatinate d'ammonium) et, après avoir carbonisé le papier et déjà décomposé partiellement le sel, on chauffe dans le courant d'hydrogène d'abord à basse température³ et ensuite exactement au rouge commençant. Le contenu du creuset se compose maintenant de platine métallique, de charbon non brûlé et de chlorure de potassium. On l'épuise avec de petites quantités d'eau chaude (en décantant la solution sur un petit filtre), jusqu'à ce que le filtratum ne donne plus la réaction du chlore, on reporte le filtre encore humide dans le creuset où a lieu la réduction, on en dessèche le contenu au bain-marie et maintenant on brûle complètement le charbon. Avec le poids du platine, on calcule la quantité du potassium ou du chlorure de potassium⁴.

¹ Il faut ajouter assez d'acide chloroplatinique pour transformer en chloroplatinate non seulement le potassium, mais encore le sodium. Comme le chlorure de sodium exige plus de platine que la même quantité en poids de chlorure de potassium, on admet que le premier est seul présent et on ajoute pour 1 gramme du mélange au moins 1,7 gr. de platine sous forme d'acide chloroplatinique.

² La solution surnageant le précipité doit avoir une coloration jaune.

³ La température ne doit pas être élevée jusqu'à la fusion du chlorure de potassium, parce qu'alors des particules du chloroplatinate de potassium non décomposé peuvent être enveloppées et la détermination est ainsi rendue impossible. De très petites quantités de chloroplatinate de potassium peuvent, sans chauffage dans le courant d'hydrogène, être transformées en platine.

⁴ Il est convenable de conserver le chlorure de potassium, afin de pouvoir ultérieurement, si c'est nécessaire, la soumettre à un essai.

b) *Par réduction au moyen de l'acide formique.* — On prépare une solution aqueuse de chloroplatinate de potassium, on y ajoute à chaud une solution chaude d'acide formique¹ et on rend le liquide légèrement alcalin avec de l'ammoniaque. Le précipité noir de platine se séparant rapidement est filtré, si la solution qui le surnage est complètement décolorée (autrement la réduction n'est pas encore achevée), il est ensuite lavé à l'eau bouillante, desséché, calciné et pesé. Il est convenable d'employer pour la filtration un creuset de GOOCH; d'y laisser le platine et de le conserver pour d'autres dosages.

La quantité du *chlorure de sodium* — et par conséquent celle du sodium — est trouvée par différence.

Dosage direct du sodium. — Si l'on veut, ce qui peut être important dans certaines circonstances, doser *directement* le sodium, il faut séparer le platine de la dissolution. On l'élimine d'abord de la solution provenant de la filtration du chloroplatinate de potassium en volatilisant avec précaution² au bain-marie l'alcool et l'éther et traitant à chaud la solution par l'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce qu'elle soit décolorée. L'hydrogène sulfuré dissous est ensuite expulsé au moyen d'un courant d'acide carbonique³ et le sulfure de platine est filtré⁴. Sous l'influence de l'action oxydante du chlorure de platine sur l'hydrogène sulfuré, il s'est formé dans le filtratum de l'acide sulfurique, de sorte qu'un dosage du sodium sous forme de chlorure n'est pas possible. On évapore au bain-marie, on mélange le résidu avec un peu d'acide sulfurique étendu et par une nouvelle évaporation on le transforme complètement en sulfate acide. Après que l'acide sulfurique en excès a été expulsé sur la tour de FINKNER, le résidu est converti par chauffage dans un courant d'ammoniac en sulfate de sodium neutre⁵ et ce dernier est pesé comme il a été indiqué.

¹ On peut aussi employer le formiate de sodium. On a en outre proposé pour la réduction du platine la poussière de zinc, le magnésium et le chlorure mercureux.

² A cause de la facilité avec laquelle s'enflamment les vapeurs d'éther, on porte le mélange sur un bain-marie, préalablement chauffé jusqu'à 30°, mais on a éteint les flammes dans le digesteur.

³ Cela est nécessaire pour éviter la séparation ultérieure de soufre dans le filtratum.

⁴ Le platine peut aussi, après que l'on a ajouté à la solution 2 p. 100 en volume d'acide sulfurique étendu (1 : 5) être séparé par électrolyse avec une densité de courant de $ND_{100} = 0.01$ à 0,03 ampère. A cet effet, on suspend deux lames de platine dans la solution renfermée dans un gobelet de verre, l'une servant d'anode, l'autre de cathode. Le métal précipité adhère si solidement que le mieux est de le laisser sur les électrodes et de polir simplement celles-ci avec un pilon en agate.

On peut aussi chauffer avec de l'acide formique la solution neutralisée aussi complètement que possible avec de l'ammoniaque et filtrer le platine réduit.

⁵ Le bisulfate de sodium se transforme en sel neutre à une température beau-

Méthode 2.

Dans une capsule en porcelaine, placée sur le bain-marie bouillant, 100 centimètres cubes de la solution du phosphate sont mélangés goutte à goutte avec une solution aqueuse saturée à froid d'acétate neutre de plomb, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On ajoute ensuite un peu de carbonate de plomb fraîchement précipité en suspension dans de l'eau, on couvre avec un verre de montre, on laisse digérer sur le bain-marie bouillant pendant une heure, en agitant fréquemment, et on laisse refroidir.

On filtre sur un filtre sans plis dans un gobelet de verre (en laissant autant que possible le précipité dans la capsule) et on lave avec de l'eau froide, à laquelle on a ajouté une goutte de solution d'acétate de plomb par 100 centimètres cubes.

Dosage de l'acide phosphorique. — A l'aide de la fiole à jet, on fait tomber dans la capsule la partie du précipité qui se trouve sur le filtre ; ce qui peut rester sur ce dernier est dissous avec de l'acide azotique chaud étendu, la solution étant reçue dans la capsule, dont le contenu est très faiblement sursaturé par l'ammoniaque. Maintenant, on ajoute du polysulfure d'ammonium, puis on laisse digérer le tout pendant une heure environ sur le bain-marie bouillant, en agitant fréquemment, et on filtre le liquide encore chaud, afin de séparer le sulfure de plomb, qu'on lave avec de l'eau chargée de sulfure d'ammonium.

Le sulfure de plomb est rejeté, le filtratum sulfo-ammoniacal est précipité tel quel par la mixture de magnésie et l'on procède ensuite comme il est indiqué à la page 327.

Dosage du potassium et du sodium sous forme de sulfates. — Le liquide provenant de la filtration du précipité plombifère est mélangé avec 5 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué et — qu'il se soit ou non produit un précipité de sulfate de plomb — on traite par l'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que le résidu ou le précipité offre une coloration noir pur.

Le sulfure de plomb est filtré, lavé et le filtratum est évaporé au bain-marie dans une capsule de porcelaine jusqu'à consistance d'acide sulfurique.

L'acide sulfurique est expulsé sur la tour de FINKENER ; maintenant, on procède exactement comme il a été indiqué pour le dosage du

coup plus basse que le bisulfate de potassium. De petites quantités n'ont pas besoin d'être chauffées dans l'ammoniac.

potassium seul sous forme de sulfate et l'on détermine le poids total du sulfate de sodium et du sulfate de potassium.

Dosage du potassium dans un mélange de sulfate de potassium et de sulfate de sodium. — Suivant que l'on attache ou non de l'importance au dosage direct du sodium, on doit procéder différemment.

a) *Sans dosage direct du sodium.* — La solution des sulfates, contenue dans une grande capsule en porcelaine, est mélangée avec un excès d'acide chloroplatinique et évaporée au bain-marie, jusqu'à ce que son volume ne s'élève plus qu'à quelques centimètres cubes¹. Après le refroidissement, on ajoute peu à peu en agitant un mélange de 2 volumes d'alcool absolu et de 1 volume d'éther, dont on emploie à peu près vingt fois le volume du liquide contenu dans la capsule².

Le précipité, consistant en un mélange de chloroplatinate de potassium et de sulfate de sodium, est — après un repos de deux heures environ — séparé par filtration, puis il est lavé avec le mélange éthero-alcoolique, jusqu'à ce que le filtratum s'écoule incolore, et il est desséché. Après avoir d'abord seulement carbonisé le filtre avec le précipité, d'après les indications données à la page 301, on chauffe dans le courant d'hydrogène à une température n'atteignant pas encore le rouge³, par un lavage à l'eau bouillante on élimine du résidu le chlorure de potassium et le sulfate de sodium et l'on brûle ensuite le charbon, après quoi on pèse le platine restant.

On peut aussi du mélange de chloroplatinate de potassium et de sulfate de sodium séparer le platine par l'acide formique (voy. p. 336).

b) *Avec dosage direct du sodium.* — Avec aussi peu d'eau que possible, on fait tomber le mélange des sulfates dans un gobelet de verre, on évapore de nouveau à un très petit volume, on ajoute par

¹ L'évaporation du liquide mélangé avec de l'acide chloroplatinique ne doit pas être poussée assez loin pour qu'il se sépare du sulfate de sodium. Si cela arrive il faut dissoudre ce sel avec un peu d'eau.

² Si, lors de l'addition du mélange éthero-alcoolique, il se sépare une couche, liquide aqueuse formée de sulfate de sodium, on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'elle disparaisse, et l'on continue à ajouter le mélange.

Si, lors de l'addition de ce dernier, le liquide était incolore, cela indiquerait qu'il n'y a pas assez d'acide chloro-platinique : dans ce cas, on évapore avec précaution et on ajoute un peu d'eau de chlore (afin d'oxyder le chlorure platinéux qui a pu se former) et une nouvelle quantité d'acide chloroplatinique.

³ Une réduction à très basse température est nécessaire pour les raisons indiquées à la page 335, note 3, et en outre parce que autrement — par l'action du charbon sur le sulfate de sodium — il pourrait facilement se former un sulfure, qui formerait avec le platine du sulfoplatinate de sodium soluble dans l'eau et occasionnerait par conséquent, lors du lavage, une perte de platine.

gramme du mélange 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique¹, la quantité calculée d'acide chloroplatinique, 150 centimètres cubes d'alcool absolu et 20 centimètres cubes d'éther, et on laisse le tout reposer pendant vingt-quatre heures sous une cloche. Le chloroplatinate de potassium précipité est transformé en platine d'après l'une des méthodes indiquées précédemment et le sodium contenu dans le filtratum est — après élimination du platine par l'hydrogène sulfuré — dosé sous forme de sulfate.

C. — *Précipitation directe de l'acide phosphorique par la mixture de magnésie.*

On mélange 30 centimètres cubes de la solution avec 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 1,12 de densité², on sursature ensuite par l'ammoniaque et on procède alors comme il a été indiqué à la page 327.

D. — *Dosage de l'eau.*

Pour le dosage de l'eau de cristallisation, on chauffe dans un creuset de platine à 300° et on détermine la perte de poids. Si l'on chauffe le résidu jusqu'à fusion, l'eau de constitution se dégage et peut être calculée d'après la nouvelle perte de poids.

Pour le dosage direct, on procède d'après la page 315.

2. — **Acide phosphorique, plomb, chlore.**

La pyromorphite (plomb vert et plomb brun) renferme ces éléments, avec lesquels il se trouve souvent de l'arsenic et du calcium.

Marche de l'analyse. — Si l'on ne doit doser que le plomb et l'acide phosphorique, on décompose la solution faiblement azotique par l'hydrogène sulfuré et l'on transforme le sulfure de plomb en sulfate. Dans le filtratum du premier, on précipite l'acide phosphorique par la mixture de magnésie.

En présence d'arsenic et de calcium, le premier est précipité avec le plomb sous forme de sulfure et il est séparé de celui-ci par le poly-

¹ Si le potassium est combiné à d'autres acides que l'acide chlorhydrique et si ces acides (H^2SO^4 , H^2PO^4 , etc.) ne peuvent pas être expulsés par évaporation avec de l'acide chlorhydrique, il faut ajouter de ce dernier acide dans la solution à précipiter. Mais il n'est pas nécessaire, avant l'addition de l'acide chloroplatinique — par une voie compliquée (voy. le dosage du lithium dans les silicates) — de transformer d'abord les sulfates, phosphates, etc., en chlorures.

² Afin de transformer autant que possible les métaux en chlorures.

sulfure d'ammonium. De la solution obtenue, on précipite l'arsenic à l'état de sulfure et l'on transforme ce dernier en pyroarséniate de magnésium. La solution contenant de l'acide phosphorique et du calcium est précipitée par l'acide acétique et l'oxalate d'ammonium et dans le filtratum l'acide phosphorique est séparé par la mixture de magnésie.

Le chlore est précipité par l'azotate d'argent de la solution d'un essai particulier et pesé sous forme de chlorure d'argent.

I. Analyse en l'absence d'arsenic et de calcium.

Séparation du plomb et de l'acide phosphorique. — Environ 0,5 gr. de la substance sont dissous à chaud dans l'acide azotique dilué¹, la solution est étendue et mélangée avec de l'ammoniaque, jusqu'à production d'un trouble blanchâtre, que l'on fait disparaître en ajoutant quelques gouttes d'acide azotique, et le plomb est précipité dans la solution froide au moyen d'un courant longtemps continué d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de plomb est lavé avec de l'eau additionnée d'un peu d'hydrogène sulfuré, il est ensuite transformé en sulfate et dosé sous cette forme². Le filtratum qui contient l'acide phosphorique est évaporé, afin d'expulser la majeure partie de l'acide azotique, il est rendu ammoniacal et l'acide phosphorique est précipité par la mixture de magnésie.

II. Analyse en présence de l'arsenic et du calcium.

Précipitation et séparation de l'arsenic et du plomb. — On dissout, comme il a été indiqué, dans aussi peu que possible d'acide azotique, on traite par un courant longtemps continué³ d'hydrogène sulfuré et on filtre le mélange de soufre et des sulfures. A l'aide de la fiole à jet, on le fait tomber aussi complètement que possible du filtre dans le gobelet de verre où a eu lieu la précipitation et dans ce vase on le met en

¹ Il est nécessaire d'opérer cette dissolution en agitant continuellement avec une baguette de verre, afin que l'azotate de plomb difficilement soluble qui prend naissance n'enveloppe pas la substance encore inattaquée et ne s'oppose pas à sa dissolution complète.

² Le plomb peut aussi être séparé d'avec l'acide phosphorique par l'acide sulfurique et l'alcool. Le sulfate de plomb contient dans ce cas du chlorure de plomb (voy. p. 245). La séparation de l'acide phosphorique du filtratum contenant de l'acide phosphorique exige que l'on se reporte à ce qui est dit à la page 328, note 2.

³ Comme il y a de l'acide arsénique, la précipitation de l'arsenic ne s'effectue que très lentement.

digestion au bain-marie pendant une heure environ avec du polysulfure d'ammonium.

Le sulfure de plomb — de nouveau rassemblé sur le filtre employé en premier lieu et lavé avec addition de l'agent de séparation — est transformé en sulfate. De la solution du sulfosel, on sépare l'arsenic à l'état de sulfure en y ajoutant de l'acide chlorhydrique et on traite le sulfure d'arsenic ainsi obtenu d'après les indications données à la page 273.

Séparation de l'acide phosphorique d'avec le calcium. — En présence de *calcium*, du phosphate de calcium est précipité lors de la sursaturation par l'ammoniaque de la solution acide contenant l'acide phosphorique. Pour cette raison, on opère de la façon suivante : On mélange le liquide acide avec de l'ammoniaque exactement jusqu'à ce qu'il se forme un précipité persistant et on redissout ce dernier en ajoutant de l'acide acétique à la température ordinaire¹. Maintenant — en évitant également tout échauffement² — on précipite le calcium par addition d'oxalate d'ammonium. Après avoir laissé séjourner le précipité dans le liquide pendant quarante-huit heures, on le filtre et on le transforme en oxyde de calcium. Dans le filtratum, on sépare ensuite l'acide phosphorique par la mixture de magnésie, en procédant comme il a été indiqué³.

III. Dosage du chlore.

Environ 1 gramme de l'échantillon moyen finement pulvérisé est dissous dans l'acide azotique étendu à froid ou à une très douce chaleur⁴, en évitant toute évaporation. La solution est étendue et le chlore est précipité à froid sous forme de chlorure d'argent. Après avoir favorisé le dépôt du précipité en chauffant le liquide on traite le chlorure comme il est dit à la page 224.

¹ Si alors on n'obtient pas une solution complètement claire, l'aluminium et le fer peuvent être présents ; dans ce cas, ces métaux devraient être séparés du calcium et dosés d'après les indications données dans l'exemple suivant.

² Le phosphate de calcium fraîchement précipité est soluble dans l'acide acétique, mais à chaud il peut être reprécipité d'une pareille solution.

³ Le calcium peut aussi être séparé de l'acide phosphorique de la solution concentrée faiblement azotique au moyen d'une addition d'acide sulfurique étendu et de beaucoup d'alcool. Le précipité, filtré après un long repos, est lavé à l'alcool, puis faiblement calciné après dessiccation et pesé sous forme de sulfate de calcium. Le filtratum est étendu avec de l'eau et l'acide phosphorique est précipité par la mixture de magnésie (voy. cependant p. 328, note 2).

⁴ Si l'on chauffe trop fortement, il peut (par suite de l'action de l'acide azotique sur l'acide chlorhydrique) se produire du chlore, se dégageant à l'état de gaz. Le dosage du chlore donnerait alors un résultat erroné.

3. — Acide phosphorique, calcium, chlore (et fluor).

L'apatite est un minéral qui contient ces éléments.

a) *Dosage du chlore.* — Il est effectué d'après les indications données dans l'exemple précédent.

b) *Séparation du calcium et de l'acide phosphorique.* — La solution chlorhydrique (après que la gangue qui peut être présente a été filtrée) est neutralisée par l'ammoniaque, d'après les indications données dans l'exemple 2, et acidifiée par l'acide acétique. Le calcium est séparé à froid par l'oxalate d'ammonium et l'acide phosphorique précipité dans le filtratum par la mixture de magnésie.

c) La *teneur en fluor* n'est pas généralement déterminée directement (voy. les indications données à propos des silicates), mais par le calcul (voy. Ch. VII). Le dosage du fluor peut aussi être effectué par voie gazométrique (voy. p. 167).

En présence de *fer* ou d'*aluminium* ou des deux éléments, on précipite d'abord ces derniers par l'acétate d'ammonium sous forme de phosphate ferrique et de phosphate d'aluminium, en se basant sur les explications données dans l'exemple suivant, et ensuite, comme il a été indiqué plus haut, on sépare le calcium et l'acide phosphorique.

L'acide phosphorique peut aussi, naturellement, être dosé dans un essai particulier (0,2-0,3 gr.), d'après le procédé à l'acide molybdique.

4. — Acide phosphorique, aluminium, fer, calcium et magnésium.

De pareils phosphates sont fréquemment l'objet d'une analyse, parce que ces corps sont importants au point de vue industriel. Dans les phosphorites, dominent l'acide phosphorique et le calcium, tandis que c'est le fer dans la limonite. Il s'agit le plus souvent d'un mélange de différents phosphates, qui contiennent en outre du quartz, de l'argile, de l'eau, des substances organiques, du carbonate de calcium, etc.

L'analyse complète de pareilles substances sera décrite dans le Chapitre VI. Nous allons exposer ici la méthode d'analyse d'un phosphate ne contenant que les substances énumérées dans le titre de cet exemple.

Généralités sur la séparation de l'aluminium, du fer, de l'acide phosphorique du calcium et du magnésium.

Pour la séparation du fer et de l'acide phosphorique d'avec les autres éléments nommés, on met à profit la réaction suivante : Si l'on mélange avec de l'ammoniaque une solution acide contenant du ferricum et de l'acide phosphorique, il se précipite toujours du phosphate ferrique normal, FePO_4 . Si dans la solution l'acide phosphorique et le métal se trouvent exactement dans la même proportion que dans le phosphate, le métal est seul précipité, s'il y a un excès de ce dernier, le précipité se compose d'un mélange d'hydroxyde ferrique et de phosphate ferrique, enfin, si c'est l'acide phosphorique qui est en excès, il reste dans le filtratum.

Si, outre le fer et l'acide phosphorique, il y a encore d'autres métaux, comme, dans le cas présent, du calcium et du magnésium, le précipité, parce que ceux-ci doivent également être précipités à l'état de phosphates, contiendra aussi naturellement du phosphate de calcium et du phosphate de magnésium.

Mais les solutions aussi neutres que possible des sels ferriques contenant de l'acide phosphorique se comportent vis-à-vis de l'acétate d'ammonium et de l'acide acétique comme avec l'ammoniaque. Toutefois, les phosphates solubles dans l'acide acétique des autres métaux restent en solution, si en présence de calcium on évite de faire bouillir la dissolution, si par conséquent on opère à froid (voy. p. 341, note 2).

D'une solution contenant de l'acide phosphorique et les métaux nommés, on peut, d'après cela, séparer par l'acétate d'ammonium du phosphate ferrique ou un mélange de ce dernier avec de l'acétate ferrique basique et il doit aussi être possible, si la quantité présente du sel ferrique est suffisante, d'éliminer de la solution la totalité de l'acide phosphorique, ce qui est important, parce que le dosage des autres métaux est alors plus commode.

Dans une substance contenant les éléments mentionnés, on déterminera donc d'abord la teneur en fer et en acide phosphorique (par les liqueurs titrées ou par la mixture molybdique) et ensuite on calculera dans quel rapport atomique le fer et le phosphore sont entre eux. Si par hasard ce rapport est 1 : 1 (c'est-à-dire comme dans FePO_4) ou s'il y a plus de fer, on peut employer la méthode décrite telle quelle. Mais s'il y a plus d'acide phosphorique, on ajoute au liquide à précipiter un excès mesuré d'une solution titrée de chlorure ferrique (voy. plus loin

pour sa préparation), on force par conséquent le reste de l'acide phosphorique à passer aussi dans le précipité. Dans le filtratum maintenant exempt d'acide phosphorique, les métaux peuvent être dosés d'après les méthodes ordinaires.

S'il ne s'agit que du *fer* et de l'acide phosphorique, qui sont dosés préalablement, on peut rejeter le précipité. Si l'*aluminium* est aussi présent, son poids doit être déterminé. Avec la méthode de travail décrite, la totalité de l'aluminium présent¹ passe dans le précipité partie sous forme d'acétate basique, partie sous forme de phosphate. Maintenant, comme on connaît la teneur du précipité en fer et en acide phosphorique, on obtient par différence, après détermination de son poids, celui de l'oxyde d'aluminium. La détermination du poids du précipité a lieu comme cela a été indiqué à la page 333 pour le mélange de phosphate ferrique et d'acétate ferrique basique.

S'il n'y a que de très *petites* quantités d'aluminium et de fer à côté de grandes quantités de calcium et d'acide phosphorique (voy. p. 342 alinéa 5), on procède de la manière suivante : La solution acide est neutralisée autant que possible avec de l'ammoniaque, on redissout par une addition goutte à goutte d'acide chlorhydrique le précipité qui a pu se produire et on ajoute à froid de l'acétate d'ammonium. Le précipité des phosphates du fer et de l'aluminium qui prend naissance est filtré, puis il est lavé à froid avec de l'eau contenant de l'acétate d'ammonium et chauffé au rouge comme il a été indiqué.

On trouve maintenant par le calcul, de la manière suivante, la quantité de l'aluminium contenu dans le résidu : La teneur en fer de ce dernier est connue, si le fer a été dosé par titrage dans un essai particulier de la substance. Avec cette teneur on calcule la quantité du phosphate de fer précipité, celle du phosphate d'aluminium est trouvée par différence et avec cette dernière quantité on calcule celle de l'aluminium présent.

Le calcium et l'acide phosphorique sont dosés dans le filtratum d'après la page 342.

Marche de l'analyse.

a) *Dosage de l'acide phosphorique.* — Il est effectué dans un échantillon particulier à l'aide de la mixture molybdique.

b) *Dosage du fer.* — Se basant sur ce qui a été dit à la page 69, on

¹ Dans le calcul décrit on n'a pas du tout besoin de s'en occuper, parce qu'il suffit pour l'élimination de l'acide phosphorique d'avoir dans la solution la quantité de *fer* suffisante.

dissout la substance dans l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique et on dose le fer par la méthode volumétrique, au moyen du permanganate de potassium, d'après la page 70. Si l'analyse qualitative a démontré la présence d'un sel ferrique, il est nécessaire d'effectuer une réduction préalable (voy. p. 66), ainsi que de déterminer dans un échantillon particulier la teneur en ferrosium et en ferricum (d'après la page 70).

c) *Séparation de l'acide phosphorique et du fer et de l'aluminium d'avec le calcium et le magnésium.* — Environ 1 gramme de la substance est dissous dans l'acide chlorhydrique, la gangue présente est filtrée, le filtratum recueilli dans une capsule et assez concentré par évaporation est oxydé par l'acide azotique et ensuite évaporé au bain-marie presque jusqu'à siccité.

On redissout le résidu en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique, on étend avec de l'eau à 800 centimètres cubes et, si l'analyse d'après *a* et *b* en a démontré la nécessité, on ajoute du perchlorure de fer¹. Maintenant, on neutralise par l'ammoniaque et, s'il se produit un précipité, on le redissout en ajoutant goutte à goutte de l'acide chlorhydrique. Cela fait, on mélange avec de l'acétate d'ammonium, on laisse reposer à froid jusqu'à dépôt complet du précipité, on filtre ce dernier et on le lave à l'eau froide (voy. p. 341, note 2). Tout l'acide phosphorique s'y trouve certainement sous forme de phosphate ferrique, cependant un peu de fer peut encore être dissous dans le filtratum, parce qu'en général la précipitation de l'acétate basique n'est complète qu'à chaud. Dans ce cas, le liquide n'est pas clair comme de l'eau, mais il est jaunâtre, souvent aussi un peu trouble. On le chauffe à l'ébullition², on filtre s'il se produit un précipité (voy. p. 279) et on lave à l'eau bouillante. Les deux précipités sont calcinés ensemble comme il a été indiqué.

Le résidu pesé contient la totalité de l'acide phosphorique, de l'aluminium et du fer (aussi bien celui qui existait primitivement que celui qui a été ajouté). Le poids de l'oxyde d'aluminium présent est obtenu par différence (voy. p. 344).

Le *calcium* et le *magnésium* sont précipités dans le filtratum, le premier sous forme d'oxalate, le second à l'état de phosphate ammoniacomagnésium.

¹ Voy. pour sa préparation la note 1, de la page 333.

² On peut maintenant chauffer, parce que tout l'acide phosphorique est passé dans le précipité obtenu; on n'a plus, par conséquent, à craindre que du calcium ne soit en même temps précipité (à l'état de phosphate).

Si dans une pareille substance l'*aluminium* doit être dosé *directement*, la manière de procéder la plus rationnelle consiste à éliminer d'abord l'acide phosphorique à l'aide de l'acide molybdique et ensuite l'excès de molybdène en opérant comme il a été dit à la page 331, note 4.

Dans le liquide provenant de la filtration du sulfure de molybdène, se trouvent le fer, l'*aluminium*, le calcium et le magnésium, qui sont séparés les uns des autres de la façon qui sera décrite ultérieurement, à propos des silicates décomposables par les acides.

5. — Acide phosphorique, fer, manganèse, calcium, magnésium, lithium, sodium et potassium.

Ces corps sont contenus dans la triphylite et le fer s'y trouve surtout sous forme de combinaison ferrique. Ce métal et l'acide phosphorique constituent les éléments principaux ; le calcium et le magnésium (ce dernier ne se rencontre que quelquefois), de même que le potassium sont en très faible quantité. Dans l'*amblygonite*, se trouvent les mêmes éléments, seulement l'*aluminium* remplace le fer et on y rencontre en outre du fluor.

Marche de l'analyse. — Elle se déduit des explications qui ont été données en 4. Après avoir séparé l'acide phosphorique et le fer, on précipite le manganèse sous forme de sulfure et le calcium à l'état d'oxalate. Dans le filtratum résultant de ces précipitations, on sépare le magnésium des métaux alcalins, au moyen du carbonate neutre d'ammonium et le précipité de carbonate de magnésium et d'ammonium ainsi obtenu est transformé par calcination en oxyde de magnésium. Ce dernier est pesé.

Du filtratum, on chasse les sels ammoniacaux et on détermine le poids total des trois chlorures du lithium, du potassium et du sodium. On élimine le chlorure de lithium, en le dissolvant avec un mélange d'alcool et d'éther et l'on en détermine la quantité directement ou par différence.

MÉTHODE DE TRAVAIL. — a) *Dosage de l'acide phosphorique.* — Il est effectué à l'aide du mélange molybdique dans 0,20-0,30 gr. d'un échantillon moyen.

b) *Dosage du fer.* — Voy. l'exemple précédent.

c) *Séparation du fer et de l'acide phosphorique d'avec les autres*

métaux. — Voy. l'exemple précédent. Le précipité finalement obtenu peut ici être rejeté, parce que la teneur en acide phosphorique et en fer a été déterminée en *a* et *b*.

d) *Dosage des autres métaux.* — Le filtratum est mélangé avec du sulfure d'ammonium¹ en vue de la séparation du manganèse, puis avec de l'oxalate d'ammonium, afin de précipiter le calcium².

Maintenant, on évapore et on expulse les sels ammoniacaux³ comme il a été indiqué à la page 334. Le résidu ainsi obtenu est de nouveau humecté avec un peu d'acide chlorhydrique⁴, puis repris avec de l'eau et la solution est évaporée presque complètement au bain-marie.

Séparation du magnésium d'avec les métaux alcalins par le carbonate d'ammonium. — Avec aussi peu d'eau que possible, on fait tomber la solution dans un petit gobelet de verre — ou mieux encore dans une petite capsule en porcelaine, — on l'y évapore de nouveau à un très petit volume et — après refroidissement — on mélange avec 20-30 centimètres cubes d'une solution saturée de carbonate neutre⁵ d'ammonium⁶. Après un repos de vingt-quatre heures à froid sous une cloche, on filtre, sur un petit filtre maintenu couvert, le précipité consistant en carbonate de magnésium, et, avec des quantités aussi petites que possible du précipitant, on lave jusqu'à ce que le filtratum ne laisse plus de résidu à l'évaporation sur une lame de platine. Le filtre est desséché et brûlé avec le précipité dans le creuset de platine. Le résidu formé d'oxyde de magnésium blanc, MgO, est pesé⁷.

¹ Il doit être fraîchement préparé et ne doit pas contenir d'acide sulfurique.

² Voyez les indications données à propos du fer spathique (sidérose). L'oxalate d'ammonium doit être exempt d'alcalis.

³ On a surtout affaire à un mélange de chlorure d'ammonium et d'oxalate d'ammonium, qui forme une assez grande quantité de carbonate.

⁴ Cela est également nécessaire ici, parce que lors de l'expulsion des sels ammoniacaux il se forme facilement de l'oxychlorure de magnésium insoluble dans l'eau.

⁵ On dissout 230 grammes de carbonate d'ammonium du commerce dans 180 centimètres cubes d'ammoniaque à 0,92 de densité et on ajoute la quantité d'eau suffisante pour que le tout forme le volume d'un litre.

⁶ Il se produit alors d'abord un précipité floconneux de carbonate de magnésium, qui se redissout. Le sel soluble qui ensuite se précipite est grenu cristallin. Comme il est décomposé par l'eau pure, on emploie pour le lavage le liquide précipitant.

⁷ Lorsqu'il s'agit de dosages très exacts, il ne faut pas oublier que le carbonate d'ammonium et de magnésium peut facilement contenir du potassium (mais non du lithium ou du sodium). L'oxyde de magnésium calciné peut alors être dépouillé de carbonate de potassium par lixiviation avec de l'eau bouillante. On ajoute la solution ainsi obtenue au liquide résultant de la filtration du carbonate d'ammonium et de magnésium. L'oxyde de magnésium est desséché, calciné et pesé de nouveau.

Séparation du lithium d'avec le potassium et le sodium. — Pour effectuer cette séparation, il faut d'abord expulser de nouveau les sels ammoniacaux. Mais comme une solution de carbonate d'ammonium se décompose dès la température de 58° environ en dégageant de l'acide carbonique, il faut dans cette opération procéder avec beaucoup de précaution, afin d'éviter des pertes. On porte donc le filtratum contenu dans une capsule, couverte d'un verre de montre, sur un bain-marie froid et l'on chauffe celui-ci lentement. Dès que commence le dégagement de l'acide carbonique, on ne continue pas à élever la température. Ce n'est qu'après que le pétilllement a cessé que l'on enlève le verre de montre et qu'on le nettoie en le lavant avec la fiole à jet. Maintenant on évapore au bain-marie à siccité, on expulse les sels ammoniacaux qui peuvent encore être présents en chauffant très doucement, on humecte le résidu avec de l'acide chlorhydrique¹, on évapore de nouveau et, avec un peu d'eau, on fait tomber le contenu de la capsule dans un grand creuset en platine.

Après que le contenu de ce dernier a été évaporé à siccité au bain-marie, on élimine le reste de l'eau en chauffant avec précaution² sur la tour de FINKENER. Le creuset couvert encore chaud est porté dans l'exsiccateur et pesé également couvert³, après quoi l'opération est renouvelée jusqu'à constance de poids.

Lorsqu'on a de cette manière déterminé le poids total des chlorures du lithium, du potassium et du sodium, on procède à la séparation des deux derniers en traitant la masse par un mélange d'alcool et d'éther, dans lequel se dissout le chlorure de lithium, mais qui laisse indissous les chlorures de potassium et de sodium. Dans ce but, on remplit le creuset à peu près aux deux tiers avec un mélange à parties égales d'éther anhydre et d'alcool absolu et on abandonne pendant quarante-huit heures sous une cloche⁴ à l'abri du contact de l'air, en ayant soin d'agiter de temps en temps (avec une baguette en platine). Le résidu de ce traitement est séparé par filtration, puis lavé avec le mélange éthéro-alcoolique et (après dessiccation) il est dissous avec un peu

¹ Pour retransformer en chlorures les carbonates alcalins qui ont pu prendre naissance.

² Les chlorures décrépitent très facilement. Le chauffage doit, par suite, être conduit avec beaucoup de précaution, c'est-à-dire en élevant très doucement la température. On ne doit pas chauffer au rouge, parce que le chlorure de lithium est très volatil.

³ Parce que le chlorure de lithium est très hygroscopique.

⁴ Il est convenable de poser cette cloche sur une plaque de verre dépolie.

d'eau, la solution étant reçue dans le creuset de platine employé¹.

La solution des chlorures de potassium et de sodium ainsi obtenue est évaporée à sec et le poids total de ces composés est déterminé. La différence représente la quantité du chlorure de lithium qui y était mélangé².

Dosage du potassium et du sodium. — Voy. p. 334.

S'il ne s'agit de doser que le lithium et l'un des métaux alcalins nommés, on peut aussi, après que le poids total des chlorures a été déterminé comme il a été indiqué, doser le chlore contenu dans le mélange par la méthode pondérale ou, ce qui est plus commode, par la méthode volumétrique, et calculer ensuite la teneur en lithium et en potassium ou en sodium (voy. Ch. VII : Analyse indirecte³).

F. — AZOTATES ET AZOTITES

Comme tous les azotates normaux sont facilement solubles dans l'eau, on ne connaît pas de procédés pour doser l'acide azotique sous forme d'un azotate insoluble.

C'est à cause de cela que lors de l'analyse d'azotates on transforme l'acide azotique en d'autres combinaisons de l'azote ou même en azote et que l'on détermine la quantité de ces corps à l'aide d'un procédé convenable.

Parmi les très nombreuses méthodes proposées dans ce but, nous n'indiquons dans les pages suivantes que quelques-unes des plus importantes.

I. *Réduction de l'acide azotique en ammoniac et dosage pondéral ou volumétrique de ce dernier.*

Dans un appareil analogue à celui qui a été précédemment décrit (voy. l'exemple Alum), on dissout dans une petite quantité d'eau 0,3-0,5 gr. de l'azotate et on y mélange environ 50 grammes de zinc gra-

¹ Cette méthode de séparation n'est pas absolument exacte, parce que des parties de sels sodiques peuvent se dissoudre dans le mélange éthéro-alcoolique.

² On a avantage à ne pas rejeter la solution du chlorure de lithium, mais à la dépouiller par une évaporation conduite avec précaution de l'alcool et de l'éther et à peser le résidu. Si ensuite on détermine la teneur en chlore, on apprend si le chlorure de lithium était pur. On peut aussi effectuer un essai au spectroscope.

³ Si l'on n'a à analyser qu'un mélange de chlorure de lithium et de chlorure de potassium, on peut aussi en procédant comme il a été dit précédemment précipiter le potassium à l'état de chloroplatinate, puis du liquide filtré éliminer le platine et doser le lithium sous forme de sulfate (après le chauffage à basse température). Un chauffage de ce dernier dans un courant d'ammoniac n'est pas nécessaire.

nulé et 23 grammes de copeaux de fer minces¹. On ajoute ensuite 50-75 centimètres cubes de lessive de soude à 33 p. 100 et l'on abandonne le tout à lui-même pendant six heures environ.

On chauffe ensuite lentement à l'ébullition, on distille l'ammoniac en recueillant le gaz dans un acide et faisant passer à la fin un courant de vapeur d'eau à travers l'appareil, et on dose l'ammoniac par la méthode volumétrique ou sous forme de platine, après transformation en chloroplatinate d'ammonium.

La réduction peut aussi être effectuée en solution acide (voy. dans le Ch. VI, le procédé de KJELDAHL).

1 partie $AzH^3 = 3,6958$ parties $HAzO^3 = 3,1676$ parties Az^2O^3 .

II. *Réduction de l'acide azotique en azote et dosage gazométrique de ce dernier.*

On chauffe l'azotate dans un tube à combustion, dont la moitié antérieure est remplie avec un rouleau de toile de cuivre (voy. p. 316). Le tube abducteur plonge dans une cuvette contenant du mercure et débouché au-dessous d'un tube mesureur rempli d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (tout comme cela a été représenté dans la figure 7, p. 144).

L'appareil étant monté, on déplace l'air au moyen d'acide carbonique exempt d'air, on place ensuite le tube mesureur sur l'orifice de sortie du tube abducteur, on chauffe le cuivre au rouge et ensuite la substance, dont on élève doucement la température. L'azote se dégage et est recueilli, tandis que l'acide carbonique est absorbé.

Lorsque la quantité totale de l'azote est expulsée, lorsque, par conséquent, il ne se produit plus d'augmentation de volume dans le tube mesureur, on procède au mesurage des gaz comme il a été indiqué à la page 147².

1 centimètre cube Az pèse à l'état normal 1,2505 mgr. et correspond à 5,6154 mgr. $HAzO^3$ ou à 4,8132 Az^2O^3 .

III. *Réduction de l'acide azotique en oxyde azotique (bioxyde d'azote) et mesurage du gaz obtenu.*

a) On réduit par le chlorure ferreux et l'on procède comme il a été dit à la page 143 et suivantes.

¹ Parmi les autres agents réducteurs nous mentionnerons : le zinc cuivré, l'alliage de DEVARDA (45 p. 100 Al, 50 p. 100 Cu, 5 p. 100 Zn) et l'aluminium amalgamé.

² Pour recueillir l'azote, on se sert aussi avantageusement de l'azotomètre de SCHIFF ou d'un dispositif analogue au nitromètre de LUXE modifié, qui a été décrit à la page 199, dans la note 2.

b) On opère avec le nitromètre. Voy. p. 156 et suiv.

c) On décompose l'azotate avec un sel ferreux (en quantité éventuellement connue) et on dose par la méthode volumétrique le sel ferrique formé ou le sel ferreux non oxydé. Pour le calcul, voyez p. 158.

Azotites.

On a déjà indiqué précédemment de quelle façon les azotites peuvent être analysés à l'aide du permanganate de potassium (voy. p. 72).

Une autre méthode d'analyse des azotites consiste à les décomposer avec une solution à 10 p. 100 de chlorure d'ammonium¹ ou avec de l'urée² dans un appareil analogue à celui qui a été décrit à la page 144 et à doser l'azote dégagé par la méthode gazométrique.

1 centimètre cube Az = 4,1906 mgr. HAzO^2 ou 3,3881 mgr. Az^2O^3 .

Comme exemples, nous nous sommes déjà occupé dans le Chapitre II de l'analyse de l'azotite de potassium et dans le Chapitre III de celle de l'azotate de potassium. L'analyse complète de ce dernier sera décrite dans le Chapitre VI (voy. l'exemple Azotate de sodium [salpêtre du Chili]).

G. -- BORATES

Les borates des métaux alcalins sont solubles dans l'eau, qui décompose ceux des métaux, et c'est à cause de cela que le dosage direct de l'acide borique présente de grandes difficultés. On se contente généralement pour cette raison de déterminer sa quantité *indirectement* par différence, c'est-à-dire après dosage exact de tous les autres éléments de la substance soumise à l'essai. Dans de très nombreux cas de nature simple, ce procédé est dans le fait suffisant, mais dans d'autres cas le dosage direct de l'acide borique ne peut pas être évité³.

¹ L'air doit être expulsé de l'appareil en y faisant d'abord bouillir la solution de chlorure d'ammonium, et une fois l'air chassé (voy. p. 146), on aspire la solution de l'azotate. En aspirant ensuite plusieurs fois avec de l'eau, on entraîne complètement avec celle-ci la solution dans le vase à décomposition.

² Si l'on se sert de CO (AzH^2)², il se dégage aussi de l'acide carbonique; il faut par conséquent recueillir l'azote sur de la potasse ou de la soude, de la façon décrite à la page 145.

³ Il ne faut pas oublier que dans certaines circonstances une méthode par différence pour le dosage d'un élément d'une combinaison ou d'un mélange peut être plus exacte qu'une méthode directe, si seulement on peut doser avec une précision suffisante toutes les autres substances. L'analyse organique élémentaire est le meilleur exemple que l'on puisse citer à l'appui de cette assertion: pour des milliers et des milliers de corps, la quantité de l'oxygène a été déterminée par différence.

1. *Dosage indirect de l'acide borique.* — Des borates métalliques on sépare le métal par l'hydrogène sulfuré ou le sulfure d'ammonium et d'après les méthodes appropriées on fait passer les sulfures sous une forme pondérable. Les borates de baryum, de strontium, de calcium et de plomb, après avoir été dissous dans un acide convenable, sont décomposés par l'acide sulfurique, avec addition éventuelle d'alcool. Le borate de magnésium, de même qu'un grand nombre d'autres borates, peut être décomposé par fusion avec un carbonate alcalin. On peut ensuite enlever par dissolution avec de l'eau le borate alcalin formé, tandis que les oxydes ou les carbonates métalliques, restent indissous (voy. l'exemple 1).

S'il s'agit de doser le potassium ou le sodium dans des borates, on fait avantageusement usage de la propriété que possède l'acide borique de se laisser volatiliser sous forme de fluorure de bore par addition d'acide fluorhydrique et d'acide sulfurique et on dose le sulfate restant ¹ (voy. l'exemple 2). Cette réaction est aussi mise à profit dans d'autres cas.

2. *Dosage direct de l'acide borique sous forme de fluoborate de potassium.* — Les solutions d'acide borique ou celles des borates des métaux alcalins forment avec le fluorure de potassium et l'acide fluorhydrique du fluoborate de potassium, KBoF_4 , blanc, difficilement soluble dans l'eau et l'alcool étendu, mais insoluble dans l'alcool absolu ou dans une solution d'acétate de potassium. Cette réaction peut être appliquée au seul dosage direct, dans le sens propre du mot, de l'acide borique.

Dans ce but, la solution ne doit contenir, outre l'acide borique, que du potassium ou du sodium ; l'extrait aqueux ou la masse fondue obtenue avec le carbonate de potassium (voy. plus haut) convient par conséquent très bien pour cela. Pour détruire le carbonate alcalin en excès, il faut le neutraliser à *froid* par l'acide acétique.

On ajoute alors à la solution contenue dans une capsule de platine une quantité d'hydroxyde de potassium pur telle qu'il y ait pour 1 partie de Bo^2O^3 environ 3 parties de KOH et assez d'acide fluorhydrique pour que, lors de l'évaporation subséquente au bain-marie, il se dégage des vapeurs acides (rougissant fortement le papier de tournesol). Le précipité gélatineux de fluoborate de potassium qui se forme

¹ Par plusieurs évaporations avec de l'acide acétique et de l'alcool méthylique, l'acide borique peut aussi être complètement volatilisé sous forme d'éther méthylborique (voy. Silicates).

d'abord se redissout à chaud, mais il se sépare de nouveau à l'état cristallin lors de l'évaporation. Après avoir évaporé le tout à sec au bain-marie et laissé refroidir le contenu de la capsule, on ajoute une solution de 1 partie d'acétate de potassium dans 5 parties d'eau. Maintenant, on abandonne le mélange à lui-même pendant plusieurs heures en le brassant souvent avec soin à l'aide d'une baguette de platine¹ et sur un filtre² desséché à 100° on verse autant que possible le liquide seulement, afin de le séparer du précipité.

Le traitement par l'acétate de potassium qui vient d'être décrit est renouvelé encore trois ou quatre fois avec le résidu. Le précipité, finalement porté sur le filtre doit être lavé avec le liquide précipitant, jusqu'à ce qu'un échantillon du filtratum ne donne plus de précipité de fluorure de calcium avec une solution de chlorure de calcium. Maintenant, on déplace l'acétate de potassium avec des quantités aussi petites que possible d'alcool absolu, jusqu'à ce qu'une goutte du filtratum chauffé sur une lame de platine se volatilise sans résidu, on dessèche finalement le filtre à 100° et on le porte sur la balance dans le vase à pesées fermé.

Relativement à d'autres méthodes de dosage de l'acide borique, voyez plus loin : Dosage de l'acide borique dans les silicates.

1. — Acide borique, magnésium, chlore.

Les minéraux dans lesquels se rencontrent ces éléments sont la stassfurtite et la boracite. La première est un peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans les acides, tandis que la boracite se dissout difficilement dans ces derniers. Toutes deux contiennent souvent un peu d'oxyde ferreux.

a) Dosage du magnésium.

1. *Stassfurtite*. — La solution chlorhydrique est sursaturée par l'ammoniaque (qui ne doit pas produire de précipité, autrement, il n'y a pas assez d'acide) et le magnésium est séparé par le phosphate de sodium et d'ammonium. Comme le précipité peut contenir de petites quantités

¹ Si le liquide renfermant l'acide borique contient du sulfate de potassium ou de sodium ou une grande quantité d'autres sels, la masse évaporée à siccité reste, avant que l'on procède à la filtration, abandonnée à elle-même pendant vingt-quatre heures au moins, après avoir été chauffée avec la solution d'acétate de potassium, et l'on a soin pendant ce temps de la brasser plusieurs fois.

² Le filtre se trouve dans un entonnoir en verre recouvert de paraffine, si l'on ne possède pas un entonnoir en platine.

d'acide borique, on ne le lave pas complètement, mais on le dissout dans l'acide chlorhydrique, et, après addition d'un peu de phosphate d'ammonium et de sodium, on recommence la précipitation en rendant la solution ammoniacale.

2. *Boracite*. — La poudre est chauffée au rouge sombre avec quatre fois son poids de carbonate de sodium et de potassium et le contenu du creuset refroidi est traité par l'eau à la température ordinaire, jusqu'à décomposition complète. L'oxyde de magnésium restant indissous est lavé à l'eau bouillante, puis dissous dans l'acide chlorhydrique et le magnésium est précipité par le phosphate de sodium et d'ammonium (ici une seule fois, à cause de l'absence de l'acide borique)⁴.

b) *Dosage du chlore.*

Avec la *stassfurtite*, on décompose par l'azotate d'argent la solution azotique préparée à froid. Avec la *boracite*, on fond comme il a été indiqué, on acidifie l'extrait aqueux à froid avec de l'acide azotique et l'on précipite avec l'azotate d'argent⁵.

c) *Dosage de l'acide borique.*

Ce dosage est effectué dans l'extrait aqueux de la masse obtenue par fusion avec du carbonate de potassium, d'après la page 352.

2. — **Acide borique, calcium, sodium et eau.**

L'ulexite (boronatrocalcite) contient ces éléments, et, quelquefois aussi de l'acide sulfurique, du potassium et du chlore. Elle est décomposée par l'eau, mais elle est facilement soluble dans les acides.

a) *Dosage du calcium et du sodium (éventuellement du potassium).*

Pour les raisons indiquées, l'acide borique doit d'abord être volatilisé. A cet effet, la poudre de la substance placée dans une capsule

⁴ L'oxyde de magnésium contenant des alcalis ne peut pas être calciné directement. Il est dissous dans un acide et précipité à l'état de phosphate ammoniomagnésien.

⁵ Si le minéral contient du fer, la solution fortement chlorhydrique est, dans les deux cas, oxydée par l'acide azotique. On précipite l'hydroxyde ferrique par l'ammoniaque pure, et comme il contient du magnésium, on le redissout après lavage dans l'acide chlorhydrique et on recommence la précipitation. Dans les liquides filtrés réunis, on précipite le magnésium comme il a été dit. Les deux minéraux contiennent aussi de l'eau. Pour doser celle-ci, on chauffe dans le tube un mélange de la substance en poudre fine avec de l'oxyde de plomb fraîchement calciné et l'eau expulsée est absorbée dans le tube à chlorure de calcium (voy. p. 316 et dosage de l'eau dans les silicates contenant du fluor).

en platine est humectée avec de l'eau et ensuite arrosée avec de l'acide fluorhydrique ; cela fait, on évapore au bain-marie le contenu de la capsule et on recommence la même opération avec le résidu. Maintenant, on chauffe avec de l'acide sulfurique étendu, tant qu'il se dégage des vapeurs acides. Il faut ensuite éliminer l'eau, par évaporation au bain-marie, et l'acide sulfurique en excès, par chauffage sur la tour de FINKENER, puis chauffer pendant longtemps avec de l'eau le résidu sec. Le sulfate de calcium restant est séparé par filtration et lavé avec de l'eau froide. Après la dessiccation, il faut le calciner à basse température (le précipité et le filtre séparément, si l'on a affaire à de grandes quantités) et le peser sous forme de CaSO_4 . Le filtratum est maintenant précipité par l'oxalate d'ammonium et l'oxalate de calcium pesé sous forme d'oxyde de calcium. Après avoir ensuite volatilisé les sels ammoniacaux, on transforme le résidu en sulfate neutre de sodium et on pèse celui-ci. S'il y a du potassium, il faut le doser, après avoir déterminé le poids du mélange des sulfates (voy. p. 337).

b) *Dosage du chlore.*

Il est effectué en solution azotique à l'aide de l'azotate d'argent.

c) *Dosage de l'acide sulfurique.*

La solution chlorhydrique est précipitée par le chlorure de baryum.

d) *Dosage de l'eau.*

S'il y a chlore, on procède d'après la page 354, note 2, autrement on détermine la perte à la calcination.

e) *Dosage direct à l'acide borique.*

De la solution chlorhydrique de la substance, on précipite le calcium à l'état de carbonate par le carbonate de potassium, on filtre et on lave avec de l'eau additionnée d'un peu de carbonate de potassium. Dans le liquide filtré, on dose le bore sous forme de fluoroborate de potassium, comme il a été indiqué à la page 352.

H. — SILICATES

De très nombreux silicates naturels ou artificiels, c'est-à-dire résultant d'opération de fusion (verres, scories) sont si fréquemment l'objet de l'analyse chimique, que celle-ci offre une importance considérable, aussi bien au point de vue scientifique qu'au point de vue pratique. Mais ici, précisément, surgissent certaines difficultés, provenant de ce

que la séparation de l'acide silicique des corps avec lesquels il est combiné n'est pas toujours facile et exige, suivant la nature de la substance à analyser, des méthodes différentes.

Nous nous occuperons ici tout d'abord des silicates qui contiennent les métaux suivants : *potassium, sodium, calcium, magnésium, aluminium, fer* (^{II}Fe et ^{III}Fe) et *manganèse*¹.

Ces éléments ne se trouvent, il est vrai, que rarement tous en même temps dans un silicate. Mais ils se rencontrent si fréquemment et leur précipitation et leur séparation sont si simples qu'on peut généralement se dispenser d'un essai qualitatif du silicate qu'il s'agit d'analyser. Il suffit alors de déterminer s'il existe dans la substance des combinaisons ferreuses ou ferriques ou si elle contient en même temps ces deux combinaisons, ou si elle renferme des éléments qui se rencontrent moins fréquemment dans les silicates et dont la présence exigerait une modification de la marche de l'analyse.

Au point de vue de l'analyse, les silicates peuvent être partagés en deux groupes, comprenant l'un les *silicates décomposables par les acides*, et l'autre les *silicates non décomposables par les acides*, et les acides dont il s'agit ici sont les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique.

Cependant, cette division est artificielle, parce que les deux classes de silicates ne peuvent pas être nettement séparées l'une de l'autre.

A la rigueur, il n'y a pas un seul silicate qui à l'état pulvérisé résiste à l'action prolongée d'un acide concentré, notamment des acides sulfurique et chlorhydrique, surtout à chaud et sous pression, et qui n'éprouve pas, suivant la durée du traitement par l'acide, une décomposition plus ou moins forte. C'est pour cela que nous ne devons mettre au nombre des silicates décomposables par les acides que ceux dont la décomposition a lieu facilement et rapidement. Nous devons aussi faire remarquer que les différentes substances appartenant à cette catégorie sont loin de se décomposer toutes avec la même facilité et la même rapidité. C'est pour cela que quelquefois un silicate qui est décomposé par un acide d'une façon suffisamment complète pour le but de l'analyse qualitative, doit lors de l'analyse quantitative, être traité d'après les méthodes indiquées pour la deuxième classe².

¹ Il sera question d'autres corps en H,6.

² Pour un grand nombre de silicates appartenant au premier groupe, surtout pour ceux qui contiennent de l'eau, le *chauffage au rouge* empêche la décomposition par les acides ou au moins la rend beaucoup plus difficile. C'est pour cela que dans la plupart des cas l'analyse ne peut pas être effectuée avec l'échantillon

RÈGLES GÉNÉRALES POUR L'ANALYSE DES DEUX CLASSES DE SILICATES

Pulvérisation. — La substance triée avec soin est, après avoir été enveloppée dans du papier fort, concassée dans un mortier en fer ou sur une enclume et ensuite broyée aussi finement que possible. L'emploi d'un mortier en agate n'est permis que pour les silicates qui sont plus mous que l'agate. D'autres sont pulvérisés au mortier d'acier¹. La poudre est passée sur du linon fin, ce qui reste est de nouveau pulvérisé et on continue ainsi, jusqu'à ce que le tout ait atteint un degré de finesse uniforme. Après avoir bien mélangé la masse avec une baguette de verre, on prépare un échantillon moyen².

Dessiccation. — Comme la poudre fine attire facilement l'humidité de l'air et que même il en adhère déjà mécaniquement au silicate, il convient de dessécher la poudre avant l'analyse. Pour les silicates qui sont naturellement exempts d'eau et ceux qui contiennent de l'eau dite de constitution, cela n'est possible que si on les chauffe à 100° au bain d'air dans le vase à pesées³. Certains silicates contenant de l'eau de cristallisation (comme, par exemple, la laumontite) perdraient de l'eau même dans l'exsiccateur ; le mieux est alors de les analyser tels qu'ils ont été obtenus lors de la pulvérisation.

Dosage de l'eau. — S'il ne s'agit que d'un dosage total de l'eau, on prend une portion particulière de l'essai (environ 1 gramme), qui dans ce cas ne doit pas être très finement pulvérisée et dans le creuset de

qui a été chauffé en vue du dosage de l'eau. Il est évident que cela n'a pas lieu pour les silicates, qui, comme les scories, doivent leur formation à un processus de fusion.

Mais, inversement, il arrive aussi qu'un silicate de la deuxième classe indécomposable ou seulement difficilement décomposable par les acides devient *décomposable par les acides après chauffage au rouge ou fusion* et cela si complètement qu'il devient gélatineux (voy. plus loin p. 358). Cette observation a été faite sur l'épidote, le grenat, la vésuvienne et sur l'axinite, etc. C'est pour cela que certains minéraux qui ne peuvent être que difficilement analysés d'après les méthodes nécessaires pour la deuxième classe, peuvent être transformés par calcination en silicates décomposables par les acides, dont l'analyse est plus simple.

¹ On reconnaît les particules d'acier qui ont pu se mélanger à la poudre au moyen d'un aimant, à l'aide duquel on peut ensuite les enlever.

² Il ne faut pas oublier que la poudre des silicates conservée pendant longtemps peut perdre son homogénéité. C'est pour cela que lorsqu'on veut prélever des échantillons au bout d'un certain temps après la pulvérisation, il faut toujours avoir soin de bien mélanger la poudre.

³ On peut aussi placer la poudre pendant deux heures environ dans l'exsiccateur au-dessus du sable préalablement chauffé à 200°. La petite quantité d'humidité que la substance a absorbée à l'air pendant la pulvérisation est ainsi éliminée.

platine on le chauffe d'abord avec une petite flamme, ensuite plus fortement sur le brûleur à un trou, puis finalement on le calcine sur le chalumeau jusqu'à poids constant. Suivant la nature de la substance, il se produit alors, dans certaines circonstances, une agglomération des particules de la poudre, par suite d'un commencement de fusion, ou une fusion complète. L'eau peut être dosée directement de la façon indiquée à la page 315.

Mais si l'on doit déterminer ce qu'il y a dans un silicate d'eau de cristallisation ou d'eau de constitution, ce qui peut avoir une très grande importance pour des recherches scientifiques, on dessèche d'abord dans l'exsiccateur, ensuite au bain d'air, en élevant peu à peu la température (100°, 120°, 140°, etc.), chaque fois jusqu'à constance de poids. Ce n'est que lorsqu'on ne trouve plus de différence de poids à 350° que l'on chauffe plus fortement (d'abord au rouge et finalement au rouge blanc le plus clair)¹.

I. — Silicates décomposables par les acides.

Un petit nombre seulement de silicates appartiennent à cette catégorie. De nombreux minéraux, surtout les zéolithes (mésotype, apophyllite, analcime, chabasite, stilbite, heulandite, etc.), ainsi que des silicates préparés artificiellement, principalement de nombreuses scories, comme, par exemple, les laitiers des hauts fourneaux, les scories d'affinage, puis l'outremer, etc., et en général les combinaisons non fortement acides et contenant de l'eau sont ici l'objet de notre attention.

Décomposition par l'acide. — Le processus qui se passe lors de la décomposition d'un silicate par un acide conduit toujours au même résultat final : séparation de l'acide silicique et transformation des métaux en sels. Mais, dans la manière dont il se produit, il offre de très grandes différences : Quelquefois (surtout lorsque l'acide n'est pas employé trop concentré), il y a d'abord *dissolution complète du silicate* (par exemple, avec le mésotype, la sodalite, la cancrinite, l'haüyne, etc.) et ce n'est que lors de l'évaporation de la solution ou qu'après qu'elle a été abandonnée à elle-même pendant longtemps, que l'acide silicique sépare à l'état gélatineux. D'autres silicates, après

¹ Naturellement, ces méthodes ne sont exactes que lorsqu'il n'y a pas d'autres substances volatiles, surtout le fluor. Le mode de travail à suivre dans ces cas sera expliqué ultérieurement. Même en présence d'un silicate ferreux, la perte à la calcination ne donne pas la teneur en eau véritable. Le résultat ainsi obtenu est trop faible, parce que lors du chauffage au rouge ce silicate est oxydé. Mais un dosage du ferrosus fournit les éléments nécessaires pour le calcul de l'eau. (Voy. aussi p. 315.)

avoir été arrosés avec l'acide, donnent, suivant la concentration de ce dernier, immédiatement une bouillie gélatineuse consistante ou au bout de peu de temps des masses floconneuses d'acide silicique. (C'est ainsi que se comportent l'apophyllite, l'analcime, la néphéline, la chabasite, l'helvine, la datholite, la liévrine et beaucoup d'autres.) Enfin avec certaines combinaisons (leucite, stilbite, anorthite, olivine), l'acide silicique se sépare sous forme d'une poudre fine. Elles ont coutume d'être les plus difficilement décomposables par les acides.

La forme sous laquelle a lieu la séparation de l'acide silicique est tout à fait indifférente; elle est toujours incomplète, parce qu'une partie assez grande de la silice reste dissoute dans le liquide acide. Mais on réussit aussi à faire passer l'acide silicique à l'état insoluble, si après avoir versé l'acide sur le silicate, on évapore à siccité au bain-marie jusqu'au point où le résidu offre une forme pulvérulente¹. Mais il faut pour cela prendre différentes précautions, qui ont conduit au *mode de travail suivant, lors de la décomposition des silicates par les acides*.

Dans une capsule en porcelaine ou en platine², on humecte avec de l'eau la poudre fine pesée en faisant couler le liquide avec précaution à partir du bord du vase (afin d'éviter une perte par production de poussière), on triture ensuite avec l'eau, de façon à obtenir une bouillie homogène, et on ajoute ensuite 20-30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (à 1,12 de densité)³, en brassant sans interruption et jusqu'à ce que la décomposition soit achevée, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'on ne perçoive plus aucun bruit de grincement, qui indiquerait la présence de particules non décomposées⁴.

Maintenant, que la dissolution du silicate soit complète ou qu'il se

¹ En tous cas, il se produit lors de l'évaporation un passage de la modification soluble à la modification insoluble, par suite de la déshydratation de l'acide silicique hydraté.

² Pour les substances qui dégagent du chlore avec l'acide chlorhydrique (oxydes supérieurs du manganèse, azotates, etc.), on ne doit pas naturellement se servir d'une capsule en platine.

³ Avec les silicates difficilement décomposables, on emploie également de l'acide chlorhydrique concentré. Mais dans ces cas, l'acide silicique est généralement très impur, parce que sans addition préalable d'eau des particules de silicate non décomposé sont facilement enveloppées par l'hydrate silicique.

L'acide chlorhydrique est l'acide le plus employé pour la décomposition des silicates. On ne se sert de l'acide sulfurique que pour la désagrégation sous pression et l'acide azotique trouve son emploi pour les silicates plombifères et argentifères.

⁴ Si cela n'a pas lieu en prolongeant le chauffage et l'agitation, c'est que le minéral n'avait pas été pulvérisé à un degré de finesse suffisante, ou bien cela tient à ce qu'il renferme des éléments étrangers non décomposables par les acides (quartz ou d'autres silicates). Il sera question de l'analyse d'un pareil mélange à la page 363.

soit produit une séparation immédiate d'acide silicique, on évapore au bain-marie jusqu'à siccité, en ne manquant pas, surtout à la fin, de brasser avec soin et de broyer complètement les grumeaux qui se forment en dernier lieu et paraissent humides à l'intérieur lorsqu'on les écrase. On continue ainsi jusqu'à ce que la masse offre l'aspect d'une poussière sèche¹ et ensuite le contenu de la capsule est chauffé sur la tour de FINKENER (ou sur un bain d'air offrant une disposition convenable) à 120°, pendant une demi-heure environ.

La masse refroidie est ensuite humectée uniformément avec de l'acide chlorhydrique et chauffée avec ce dernier pendant une demi-heure environ sur le bain-marie (sous un verre de montre)². On ajoute ensuite de nouveau, en agitant et par petites portions, environ 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et un volume d'eau bouillante égal à celui qui existait primitivement. On brasse bien et on laisse l'acide silicique se déposer.

Filtration de l'acide silicique. — Sur un filtre dense, on verse d'abord le liquide aussi complètement que possible, puis finalement on y fait aussi tomber l'acide silicique à l'aide de la fiole à jet³ et on lave avec de l'eau additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que quelques gouttes du filtratum, évaporées sur la lame de platine, ne laissent plus de résidu⁴.

Dosage de l'acide silicique. — L'acide silicique, seulement modérément desséché et encore un peu humide, est enveloppé dans le filtre, celui-ci est placé la pointe en haut dans un creuset de platine, le creuset est couvert et chauffé tout doucement, de façon à y carboniser le filtre, sans que les hydrocarbures se dégagent s'enflam-

¹ Les silicates contenant beaucoup de calcium sont les plus difficiles à dessécher complètement.

² Cela est nécessaire (surtout en présence de Fe, Al, Mg), afin de redissoudre les sels basiques qui se forment lors du chauffage et sont insolubles dans l'eau.

³ Les particules qui adhèrent aux parois de la capsule doivent en être détachées avec le plus grand soin, ce que l'on ne peut constater que lorsque le liquide a été entraîné par le lavage, et surtout dans une capsule en platine. Ce qui finalement est resté adhérent est essuyé avec de petits morceaux de papier à filtrer exempt de cendre.

⁴ Lorsqu'il s'agit d'analyses très exactes, il convient d'évaporer de nouveau le filtratum, parce qu'alors il se sépare encore presque toujours une certaine quantité d'acide silicique. Ce dernier est recueilli sur un petit filtre particulier et calciné avec celui qui a été obtenu en premier lieu. En pareil cas, on doit aussi essayer pour acide silicique les différents précipités obtenus dans le cours de l'analyse. Dans ce but, on les dissout après la calcination dans un acide, qui laisse les traces de silice qui peuvent exister.

ment¹. Dans le creuset ouvert et avec un courant d'air vif, on brûle complètement le résidu du filtre, en élevant lentement la température et amenant toujours dans le point le plus haut, par la rotation du creuset, de nouvelles particules de charbon. Le creuset est ensuite recouvert et finalement chauffé très fortement au rouge sur le chalumeau pendant un quart d'heure environ. Le creuset couvert est pesé, après refroidissement dans l'exsiccateur² et l'opération est renouvelée jusqu'à constance de poids.

Vérification de la pureté de l'acide silicique. — Alors même qu'un silicate paraît complètement décomposé par un acide, on ne doit pas admettre avec certitude que l'acide silicique est exempt d'impuretés. Parmi ces dernières, il convient de citer en première ligne l'aluminium (surtout lorsqu'on a affaire à des silicates contenant beaucoup d'aluminium), viennent ensuite le fer, le calcium, le magnésium et les métaux alcalins. L'acide silicique le plus pur est celui qui s'est déposé à l'état gélatineux, tandis que l'acide obtenu à l'état pulvérulent est le plus impur.

Le moyen le plus commode pour s'assurer de la pureté de l'acide silicique obtenu est basé sur l'emploi de l'acide fluorhydrique pur. On humecte le contenu du creuset avec de l'eau, on ajoute l'acide et on évapore le liquide au bain-marie. S'il ne reste pas de résidu, on avait affaire à de l'acide silicique pur (tout le silicium s'est alors volatilisé sous forme de fluorure de silicium); s'il en reste un, il se compose des silicofluorures des métaux qui se trouvaient dans l'acide silicique. On ajoute alors au résidu un peu d'acide sulfurique étendu, on évapore d'abord au bain-marie et on chasse finalement l'acide sulfurique en excès, en chauffant sur la tour de FINKENER. Il se forme alors des sulfates métalliques, en même temps qu'il se volatilise du fluorure de silicium et de l'acide fluorhydrique.

Analyse du résidu. — S'il ne s'agit que de quelques milligrammes, on chauffe au rouge, on détermine le poids, on fait digérer pendant quelque temps avec de l'eau chaude et, par filtration sur un petit filtre exempt de cendre, on sépare le résidu qui peut rester. Ce dernier se

¹ Autrement, il se perd facilement de l'acide silicique entraîné sous forme de poussière, ce qui arrive aussi très facilement, si l'on dessèche d'abord l'acide et si ensuite on le calcine. Avec le mode de travail qui vient d'être décrit le charbon est, il est vrai, plus difficilement combustible; on parvient cependant, en élevant très doucement la température, à obtenir facilement une combustion complète.

² Sous l'influence d'une très forte calcination, l'acide silicique passe à l'état de tridymite, ce qui entraîne un changement du poids spécifique.

compose d'un mélange d'oxyde ferrique et d'oxyde d'aluminium, qui est pesé. Le fer qui y est contenu est dosé par voie iodométrique, d'après la page 96. Du liquide filtré, le calcium est précipité à l'état d'oxalate, celui-ci est transformé en oxyde par calcination et également pesé. Le potassium et le sodium ne sont pas dosés directement¹.

Si la quantité du résidu du traitement par l'acide fluorhydrique est grande, on le chauffe, après volatilisation de l'acide sulfurique en excès, avec de l'acide chlorhydrique. Si l'on obtient alors une solution claire, les substances qu'elle contient sont séparées les unes des autres d'après les indications données dans les différents exemples. Mais, s'il reste un résidu, on le filtre et on le lave avec de l'eau chargée d'acide chlorhydrique. Ce résidu peut être formé de silicates difficilement décomposables par l'acide fluorhydrique ou de quartz². Si on le traite pendant longtemps, d'après les indications données, par l'acide fluorhydrique, le quartz se dissout le plus souvent et ne laisse pas de résidu lors de l'évaporation. Un silicate plus difficilement décomposable doit être ultérieurement analysé séparément avec l'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique, d'après les indications données à la page 366.

Si de prime abord on a déjà acquis l'impression que l'acide silicique contient des inclusions étrangères (voy. p. 359, note 4), il vaut mieux ne pas le calciner d'abord, mais après le lavage le faire tomber encore humide, à l'aide de la fiole à jet, dans la capsule employée pour la décomposition et le faire bouillir dans celle-ci avec une solution de carbonate de sodium pur, additionnée d'un peu d'hydroxyde de sodium, l'acide silicique entre alors en solution sous forme de silicate de sodium, solution que, par filtration, on sépare du résidu et que l'on traite de la façon décrite à la page 365, afin de séparer de nouveau l'acide. Le résidu lavé est ensuite lui-même analysé d'après les indications données pour les silicates indécomposables.

¹ Le calcul est effectué comme il suit : l'acide silicique impur (S) peut être regardé comme $\text{SiO}^2 + \text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{Al}^2\text{O}^3 + \text{CaO} + \text{K}^2\text{O} + \text{Na}^2\text{O}$. Après le traitement par l'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique, le résidu calciné (R) contient : $\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{Al}^2\text{O}^3 + \text{CaSO}^4 + \text{K}^2\text{SO}^4 + \text{Na}^2\text{SO}^4$. On a pesé directement 1 + 2. Si l'on transforme par le calcul CaO trouvé en CaSO^4 , on trouve, en retranchant la somme de 1, 2 et 3 du poids total du résidu R, la somme des sulfates ; comme elle est généralement très petite, on peut (le sulfate de sodium contient 43,68 p. 100 NaO, le sulfate de potassium 54,08 p. 100 K²O) sans erreur considérer la moitié du poids des sulfates comme $\text{K}^2\text{O} + \text{Na}^2\text{O}$. La quantité de l'acide silicique réellement présent est donc alors :

$$S = \left[\underbrace{\text{Al}^2\text{O}^3 + \text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{CaO}}_{\text{Trouvés directement}} + \frac{R - (\text{Al}^2\text{O}^3 + \text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{CaSO}^4)}{2} \right]_{\substack{\text{Calculé avec} \\ \text{l'oxyde calcium} \\ \text{trouvé}}}$$

² On peut généralement à l'aspect extérieur du résidu reconnaître sa nature.

Mais il vaut encore mieux, en pareil cas, rejeter l'analyse et analyser de nouveau ces silicates, d'après les règles indiquées pour ceux qui ne sont pas décomposables par les acides.

II. — Silicates non décomposables par les acides.

A cette classe appartient le plus grand nombre des silicates naturels, parmi lesquels nous ne pouvons mentionner ici que les minéraux des groupes des feldspaths et de l'andalousite.

Lorsqu'un silicate n'est que difficilement ou à peine attaqué par les acides (surtout l'acide chlorhydrique), il doit être *désagrégé*, c'est-à-dire calciné avec certains corps, avec lesquels il forme une combinaison décomposable par les acides¹. On se sert surtout pour cela du carbonate de sodium et de potassium. *On doit, par conséquent, dans une analyse particulière, doser les métaux alcalins qui peuvent être présents*; c'est ce que l'on fait en désagrégant le silicate au moyen de l'acide fluorhydrique ou du fluorure d'ammonium ou à l'aide d'acide sulfurique, en chauffant à haute température dans un tube fermé à la lampe, c'est-à-dire sous haute pression. Nous avons donc à parler pour l'analyse des silicates non décomposables par les acides de plusieurs méthodes.

A. — Méthode de désagrégation par le carbonate de sodium et de potassium.

Lorsqu'on chauffe au rouge un silicate avec un carbonate alcalin, il se produit une combinaison plus basique, facilement décomposable par les acides.

On emploie comme *agent de désagrégation* un mélange intime de 10,6 parties de carbonate de sodium et de 13,8 parties de carbonate de potassium, qui doit être conservé à l'abri de l'air². Le silicate à désagréger doit être à l'état de poudre extrêmement fine³ et desséché à 100°.

¹ On a déjà dit à la page 356, note 2, que certains silicates indécomposables par les acides (par exemple, le grenat, l'épidote, l'idocrase et l'axinite) deviennent après la calcination décomposables par les acides.

² Le carbonate de potassium attirant l'humidité de l'air, ne peut pas être employé seul. Le mélange fond plus facilement que le carbonate de sodium. Il est convenable d'employer pour une molécule de carbonate de sodium (106 parties en poids) une molécule de carbonate de potassium (138 parties en poids).

³ Si du fer s'est mélangé à la masse, on peut l'attirer avec l'aimant ou traiter la poudre avant la pesée par de l'acide azotique très étendu et procéder ensuite à une nouvelle dessiccation.

Mélange avec le carbonate de sodium et de potassium. — On couvre le fond d'un grand creuset en platine avec une couche mince du mélange des carbonates alcalins et on fait tomber par-dessus la quantité convenable (environ 1 gr.) de la substance contenue dans un tube à pesées muni d'un bouchon à l'émeri, que l'on repèse ensuite. Maintenant, le creuset étant placé sur une feuille de papier glacé, on ajoute un peu plus du mélange des carbonates et à l'aide d'une baguette de verre courte arrondie à ses extrémités, on mélange avec le plus grand soin. Tout en continuant de mélanger, on ajoute peu à peu plus de carbonate, de façon que sa quantité soit égale à quatre fois le poids du silicate. Lorsqu'on ne remarque plus de grumeaux de poudre de silicate et que le contenu du creuset paraît tout à fait homogène, on retire la baguette de verre et à l'aide d'un pinceau en poils on détache avec soin les particules qui peuvent adhérer à la baguette, en les faisant tomber dans le creuset. Si l'on aperçoit disséminées sur la feuille de papier glacé quelques particules de la substance ou du mélange, on pose le creuset sur une seconde feuille bien propre et à l'aide du pinceau on fait également tomber dans le creuset les restes qui se trouvent sur la première feuille.

Calcination. — On ferme le creuset avec son couvercle et on le place sur un brûleur à un trou, sur lequel on chauffe d'abord tout doucement, sans que le creuset soit porté au rouge. Au bout de cinq à dix minutes environ, on renforce la flamme, de façon à amener le creuset au rouge très faible et on la promène tout doucement autour de ce dernier, en faisant en sorte qu'il n'y ait jamais qu'une seule partie de la paroi du creuset qui soit portée au rouge, en évitant par conséquent que le contenu ne soit chauffé par l'intermédiaire de toute la surface du fond¹. Lorsqu'on a constaté — en soulevant le couvercle avec précaution — que la réaction est commencée, que par conséquent de la masse en mouvement il se dégage des bulles d'acide carbonique, on chauffe le fond du creuset et on augmente tout doucement la température, pour la porter finalement au rouge clair. Pendant le cours de l'opération, il faut s'assurer de temps en temps, en soulevant le couvercle, si — par suite du dégagement de l'acide carbonique — la masse ne monte pas trop : il faut alors abaisser immédiatement la température.

La désagrégation exige une demi-heure à trois quarts d'heure. Si,

¹ Si on ne procède pas ainsi, il peut arriver que la partie inférieure du mélange entre seule en fusion et qu'alors l'acide carbonique en se dégageant projette des particules de la poudre qui se trouve au-dessus. En chauffant latéralement, il se forme au contraire des canaux par lesquels les gaz se dégagent facilement.

après que le dégagement d'acide carbonique a cessé, on emploie finalement un chalumeau, on peut la terminer en quinze à vingt minutes. Dans la plupart des cas, le produit de la réaction est alors complètement fondu ; seuls, les silicates riches en magnésium et en aluminium donnent des masses concrètes.

Le creuset encore rouge est ensuite posé (couvert) sur une enclume en fer poli, sur laquelle on doit le laisser refroidir complètement.

Traitement de la masse fondue. — Sous l'influence d'un léger choc ou d'une légère pression sur le creuset, le contenu refroidi de ce dernier se détache généralement de ses parois sous la forme d'un gâteau cohérent. Il est ensuite placé dans une capsule, dans laquelle on verse ensuite 10 à 20 fois son poids d'eau et le tout, la capsule étant couverte avec un verre de montre, est mis en digestion sur le bain-marie bouillant et y est laissé jusqu'à ce que la masse soit désagrégée — ce que l'on favorise en écrasant celle-ci et brassant avec un agitateur.

Les quelques particules de la masse fondue qui ont pu rester dans le creuset sont aussi traitées de la même manière¹ et le contenu du creuset est ensuite réuni à celui de la capsule².

Si la masse fondue ne peut être retirée du creuset que partiellement ou si elle ne peut pas l'être du tout, on met le creuset — en plaçant son couvercle à côté de lui, s'il s'y trouve quelques gouttes de la masse fondue — dans une capsule profonde, en le posant sur le côté, et on verse ensuite de l'eau sur la masse. En faisant tourner de temps en temps le creuset, à l'aide d'une baguette de verre, on met toujours de nouvelles parties de la masse fondue en contact avec le liquide. On brasse aussi ce dernier fréquemment, afin que la solution formée spécifiquement plus lourde que le reste du liquide ne se rassemble pas au fond de la capsule, ce qui rendrait plus difficile la lixiviation de la masse. La capsule ayant été couverte avec un verre de montre, on met le tout en digestion sur le bain-marie jusqu'à désagrégation complète.

Dans l'un comme dans l'autre cas, on retire la capsule du bain-marie et, sous le verre de montre, on en décompose le contenu, en ajoutant par petites portions de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que l'effervescence ne soit plus que très faible. On chauffe ensuite de nouveau au bain-marie, jusqu'à ce que les derniers restes de l'acide carbonique dissous aient été chassés et finalement on lave le verre de montre à l'aide

¹ Si un peu de la masse fondue a été projetée sur le couvercle du creuset, on met le couvercle sur celui-ci ; autrement on le couvre avec un verre de montre.

² On laisse dans le creuset les particules qui peuvent rester encore adhérentes à ses parois.

de la fiole à jet, en faisant tomber le liquide dans la capsule. Si le creuset de platine a été mis dans la capsule avec son couvercle, on enlève les deux à l'aide d'une baguette de verre et on les lave avec le plus grand soin ¹.

Séparation de l'acide silicique. — Se conformant aux indications données à la page 359, on évapore à siccité le contenu de la capsule ² et on chauffe ensuite plus fortement. Après le traitement décrit par l'acide chlorhydrique et l'eau, on filtre l'acide silicique ³.

B. — Désagrégation par l'acide fluorhydrique.

Si l'on traite un silicate par l'acide fluorhydrique, il se forme du fluorure de silicium, des silicofluorures et des fluorures métalliques. Le premier est volatil; les silicofluorures et les fluorures peuvent, par chauffage avec de l'acide sulfurique, être transformés, avec volatilisation de fluorure de silicium et d'acide fluorhydrique, en sulfates, dont la séparation est ensuite effectuée.

Sur cette réaction repose l'emploi de l'acide fluorhydrique dans l'analyse des silicates, qui sont attaqués plus ou moins facilement par cet acide. Ainsi, tandis que l'acide en question attaque avec vivacité, et souvent avec dégagement de chaleur, les silicates amorphes (verres) et ceux en général qui sont décomposés par les acides et qu'il les décompose, même s'ils ne sont pas finement pulvérisés, certains silicates cristal-

¹ Suivant la quantité de l'eau et de l'acide chlorhydrique, la portion d'acide silicique qui entre en dissolution est plus ou moins grande. On obtient fréquemment une solution claire. L'acide silicique séparé est souvent floconneux.

Si dans le creuset lessivé avec de l'eau, il est resté un résidu, on le traite par l'acide chlorhydrique et on ajoute le contenu du creuset à la solution principale.

Le mieux est de se servir d'une capsule en platine pour la décomposition de la masse fondue et la séparation ultérieure de l'acide silicique. Mais alors il ne faut pas manquer d'observer si la masse calcinée par suite de la présence de combinaisons de l'acide manganique, offre une coloration verte. Lors du traitement par l'acide chlorhydrique, il se dégagerait alors du chlore, qui attaque le platine. En pareil cas, on mélange le contenu de la capsule, *avant* l'addition de l'acide chlorhydrique, avec un peu d'alcool, afin de réduire l'acide manganique.

² Si lors de l'évaporation de la masse il se produit encore des grincements sous la baguette de verre, c'est que le silicate n'a pas été complètement désagrégé.

³ L'essai de l'acide silicique est nécessaire surtout avec les silicates difficiles à désagréger. Il est effectué comme il a été expliqué à la page 361 : dans cet essai, il faut en première ligne rechercher l'aluminium, le fer, le magnésium et les métaux alcalins. Les silicates riches en aluminium (cyanite, staurolite, andalousite) peuvent, il est vrai, être facilement décomposés par le carbonate de sodium et de potassium, mais ils donnent un acide silicique dont la pureté est fortement altérée par de l'alumine.

Lorsque, comme on peut l'observer fréquemment, l'acide silicique offre une coloration foncée, celle-ci est due à de la poussière.

lisés (tourmaline, zircon) offrent au contraire une grande résistance à l'acide fluorhydrique. En tout cas, le silicate doit ici être pulvérisé aussi finement que possible.

Pratique de la désagrégation. — On met la poudre du silicate dans une capsule en platine, on l'humecte avec de l'eau, on mélange avec 10-15 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu (1 : 5)¹, on brasse bien à l'aide d'une spatule en platine et on ajoute de l'acide phosphorique². Maintenant, en agitant continuellement, on chauffe le tout sur un bain-marie porté peu à peu à l'ébullition, jusqu'à ce qu'il se soit produit une dissolution complète³.

On évapore ensuite au bain-marie le contenu de la capsule jusqu'à consistance d'acide sulfurique⁴ et on élimine l'acide sulfurique en excès, en chauffant sur la tour de FINKENER⁵.

Après refroidissement, le résidu est chauffé au bain-marie, sous un verre de montre, avec environ 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, après quoi on ajoute encore 10-20 centimètres cubes du même acide⁶ et on verse ensuite dans la capsule une quantité d'eau chaude suffisante pour en amener le contenu au volume primitif. Maintenant, on fait entrer le tout en dissolution, en chauffant de façon à arriver peu à peu à la température d'ébullition.

C. — Désagrégation par le fluorure d'ammonium.

Cette méthode est employée avec avantage pour la désagrégation

¹ Avec des silicates difficilement décomposables, il vaut mieux employer moins d'acide sulfurique, mais en ne l'étendant qu'avec un volume d'eau.

² La quantité à employer dépend de la force de l'acide. S'il est fumant, on en prend environ 50 centimètres cubes. L'acide fluorhydrique doit être pur, c'est-à-dire qu'il doit se volatiliser sans résidu, lorsqu'on le chauffe sur une lame de platine.

³ Le quartz est plus difficilement attaqué. Si l'on ne veut pas le doser à part — ce que l'on fait en décantant la solution — on laisse reposer le tout pendant vingt-quatre heures avant de chauffer, et il entre alors en dissolution. S'il y a beaucoup de calcium ou de baryum, il reste des sulfates ; mais ces composés se distinguent par leur aspect extérieur de la poudre du silicate.

⁴ Les fluorures et les silicofluorures métalliques sont alors décomposés.

⁵ L'expulsion de l'acide sulfurique est nécessaire, parce qu'on doit empêcher autant que possible qu'il entre dans la dissolution du sulfate d'ammonium, lequel doit être volatilisé lors du dosage ultérieur des métaux alcalins, opération qui est rendue extrêmement difficile à cause de la fusion du sel. On évite tout chauffage au rouge du résidu, parce qu'il peut alors se former des oxydes, qui se dissolvent difficilement dans l'acide chlorhydrique.

⁶ Plus la substance est pauvre en calcium, moins on a besoin d'acide chlorhydrique pour la dissolution et plus facilement celle-ci se produit.

Un résidu peut être formé d'un silicate difficilement décomposable ou de quartz (voy. p. 362 et plus haut la note 3).

des silicates difficilement décomposables par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique, comme le zircon et la tourmaline. L'acide fluorhydrique nécessaire pour la désagrégation est produit pendant le processus lui-même.

Dans une capsule en platine, on mélange le silicate réduit en poudre fine avec sept à huit fois son poids de fluorure d'ammonium, on humecte le tout avec de l'eau, on produit un mélange intime en brassant avec un gros fil de platine, qu'on laisse dans la capsule durant l'opération subséquente, et on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le contenu de la capsule soit tout à fait sec. Maintenant, on chauffe d'abord sur la tour de FINKENER et ensuite jusqu'au rouge sombre¹ sur une toute petite flamme, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs. Le résidu refroidi est traité par quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, l'excès de ce dernier est chassé d'abord au bain-marie, puis sur la tour de FINKENER et maintenant le contenu de la capsule est mélangé avec de l'acide chlorhydrique, comme il a été indiqué en B.

D. — *Décomposition par l'acide sulfurique sous pression*².

Dans un tube en verre difficilement fusible, fermé à la lampe, la poudre du silicate est chauffée à 240-270° avec un mélange de trois parties d'acide sulfurique concentré et de deux parties d'eau. Mais cette méthode est employée plutôt pour la détermination des différents degrés d'oxydation du fer dans les silicates que pour y doser l'acide silicique et les métaux³ (voy. III.)

III. — **Détermination des deux degrés d'oxydation du fer dans les silicates.**

Avec les *silicates solubles dans les acides*, on procède, sans s'occuper de l'acide silicique séparé, d'après les indications données à la page 70.

Les *silicates non décomposables par les acides* peuvent être analysés d'après différentes méthodes.

A. — *Décomposition par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique.*

La poudre très fine (environ 0,5 gr.) est mélangée dans une capsule en platine avec 2-3 grammes de fluorure de potassium⁴ et une quan-

¹ Si on chauffe plus fortement, il se forme facilement du fluorure d'aluminium insoluble dans les acides.

² L'effet obtenu sous pression est dû à ce que le point d'ébullition de l'acide est beaucoup plus élevé que dans les conditions ordinaires.

³ Parce que le verre (qui est un silicate) est aussi attaqué.

⁴ Pour préparer le fluorure de potassium, on sursature faiblement par l'hydroxyde

tité d'eau suffisante pour dissoudre ce dernier. On ajoute ensuite un grand excès d'un mélange à parties égales d'acide sulfurique et d'eau, et, en agitant sans interruption, on chauffe le tout (mais non jusqu'à l'ébullition) jusqu'à ce qu'on ne trouve plus de particules dures de substance indécomposée, grinçant sous la baguette de verre. Pendant toute la durée de l'opération, il est bon de faire passer un courant vif d'acide carbonique à la surface du liquide.

Après le refroidissement¹, on étend la solution limpide, on la verse dans un gobelet de verre et on la soumet au titrage avec le permanganate, sans s'occuper du sulfate de calcium qui a pu se séparer.

B. — Désagrégation par le borax.

Dans un creuset en platine pesé, on fond du borax en quantité suffisante pour que le fond du creuset soit recouvert d'une couche de verre de borax. Sur celle-ci, on verse la substance finement pulvérisée et mélangée avec de la poudre grossière de verre de borax, et on couvre le tout avec une couche de ce dernier. On place le creuset dans un autre creuset plus grand, on remplit l'intervalle entre les deux vases avec de la magnésite ou de la poudre de craie, avec laquelle on recouvre aussi le couvercle du creuset intérieur² et dans le fourneau à calciner on fond le borax avec le silicate. Après le refroidissement, on pèse le creuset avec la masse fondue, on pulvérise une quantité déterminée de cette dernière, on la dissout dans l'acide sulfurique et on essaie par la méthode volumétrique.

C. — Désagrégation par l'acide sulfurique sous pression.

Dans un tube en verre de potasse, on décompose le silicate en poudre aussi fine que possible avec environ 50 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré³, en suivant les indications données à la page 368 et après avoir, avant la fermeture du tube, introduit de l'acide

de potassium de l'acide fluorhydrique du commerce, on filtre, si c'est nécessaire, on évapore (dans des vases en platine) et on chauffe le sel jusqu'au rouge sombre, afin de détruire les matières organiques.

¹ Si par suite d'un long chauffage il s'est évaporé beaucoup de liquide, on ajoute après le refroidissement une quantité d'eau suffisante pour rétablir le volume primitif.

² Afin d'effectuer l'opération tout entière dans une atmosphère d'acide carbonique et empêcher l'oxydation du sel ferreux par l'oxygène de l'air.

³ Cette méthode a maints défauts. Souvent, des parties de silicate restent indécomposées et fréquemment aussi le sulfate ferreux s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'acide sulfurique, avec formation d'acide sulfureux. Cela n'aurait, il est vrai, aucune influence sur le résultat final, si lors de l'ouverture du tube on empêchait l'acide sulfureux de se dégager.

carbonique dans la partie libre de ce dernier. Le tube ayant été ouvert, on fait couler le liquide dans beaucoup d'eau et l'on titre immédiatement avec le permanganate de potassium⁴.

Exemples.

I. — SILICATES DÉCOMPOSABLES PAR LES ACIDES

1. — Silicates d'aluminium, de calcium, de potassium, de sodium, eau.

La plupart des zéolites, comme, par exemple, la chabasite, la philipsite, la gmelinite, la mésolite, la thomsonite, la stilbite, la desmine renferment ces éléments. La préhnite, la laumontite et la scolécite ne contiennent pas de métaux alcalins et on ne trouve de calcium que dans l'analcime et la natrolite.

A. — Dosage de l'eau.

Il est effectué dans un échantillon particulier, d'après les indications données à la page 357.

B. — Dosage de l'acide silicique.

Une quantité pesée de la poudre fine est décomposée par l'acide chlorhydrique. Voyez page 358.

C. — Dosage des métaux.

Marche de l'analyse. — L'aluminium est précipité par l'ammoniaque, le calcium par l'oxalate d'ammonium. Du filtratum, les sels ammoniacaux sont expulsés, et le potassium et le sodium sont pesés ensemble à l'état de chlorures. On sépare ces métaux par l'acide chloroplatinique, on dose le potassium sous forme de platine et le sodium par différence.

Séparation de l'aluminium d'avec le calcium, le potassium et le sodium. — La solution chlorhydrique est chauffée à l'ébullition dans une capsule en platine, l'aluminium est précipité sous forme d'hydroxyde

⁴ Lors de la pesée, on ajoute d'abord quelques centimètres cubes d'eau dans le tube fermé à un bout, puis la poudre que l'on agite avec l'eau, ensuite l'acide sulfurique et enfin on introduit de l'acide carbonique. En mettant l'eau préalablement, on empêche la poudre de s'agglomérer sur la paroi du tube. Après avoir ajouté l'acide sulfurique, on ferme immédiatement le tube, après refroidissement, on agite vigoureusement le tube tenu en position presque horizontale et s'il n'est pas placé immédiatement dans le fourneau — où il doit être également chauffé en position à peu près horizontale — on le conserve dans la même position, on ne le remet pas par conséquent verticalement, parce que la poudre du silicate pourrait s'agglomérer de nouveau.

au moyen de l'ammoniaque de la façon décrite à la page 297 et le précipité est transformé, comme il est indiqué à la page 298, en oxyde d'aluminium¹.

Séparation du calcium d'avec le potassium et le sodium. — La solution résultant de la filtration de l'hydroxyde d'aluminium est concentrée, le calcium en est précipité par l'oxalate d'ammonium, d'après les indications données à la page 306, et le précipité transformé en oxyde de calcium².

Dosage et séparation du potassium et du sodium. — Après l'expulsion des sels ammoniacaux (voy. p. 298, *b*), les métaux alcalins sont transformés en chlorures et pesés (voy. p. 334). La séparation est effectuée au moyen de l'acide chloroplatinique, en procédant comme il a été expliqué à la page 335.

2. — Silicates d'aluminium, de calcium, de sodium, de potassium, chlore, acide sulfurique.

Ces éléments se rencontrent dans la sodalite, la microsommite, l'haüyne, la noséane, le lapis-lazuli, l'outremer, etc³. Tous ces silicates sont facilement décomposés par l'acide chlorhydrique avec séparation de silice gélatineuse.

A. — Dosage de l'acide silicique et des métaux.

La poudre fine est traitée par l'acide chlorhydrique, l'acide silicique

¹ Si la substance est très riche en potassium et en sodium, l'hydroxyde d'aluminium précipité contient un peu d'alcali. Il faut alors le dissoudre encore humide dans de l'acide chlorhydrique bouillant et le précipiter de nouveau. Les deux liquides filtrés sont ensuite réunis et servent pour le dosage des autres métaux.

Dans les zéolites mentionnées, ce n'est pas ce qui a lieu généralement. Seules, l'analcime et la natrolite contiennent 9-12 p. 100 de sodium. Dans la première précipitation, il peut passer aussi un peu de calcium. Après la deuxième séparation, il se trouve également dans le filtratum.

L'hydroxyle d'aluminium contient toujours un peu d'acide silicique. Si ce dernier doit être dosé, on dissout l'oxyde d'aluminium calciné et pesé en le chauffant dans le creuset de platine, sur la petite flamme d'un bec de Bunsen, avec de l'acide sulfurique concentré (1 : 1) et l'on étend avec de l'eau (voy. p. 377, note 2). L'acide silicique restant est séparé par filtration, puis lavé, calciné et retranché du poids de l'oxyde d'aluminium.

² L'oxalate d'ammonium employé pour la précipitation doit être exempt d'alcalis (voy. p. 63 pour la préparation de l'acide oxalique pur).

Si l'on veut rechercher si l'oxyde de calcium calciné renferme de l'alumine, on l'humecte avec de l'eau et — dès que l'échauffement qui en résulte a cessé — on ajoute goutte à goutte de l'acide acétique jusqu'à réaction acide. L'alumine reste, elle est filtrée, lavée et calcinée dans le creuset de platine dont on s'est servi précédemment.

³ L'outremer contient aussi fréquemment en mélange un peu de chlorure et de sulfate de sodium; ces derniers sont éliminés avec de l'eau *avant l'analyse*, après quoi la poudre est desséchée à 100°.

est séparé et essayé au point de vue de sa pureté, d'après les indications données précédemment¹.

Dans le filtratum, on dose l'aluminium et le calcium, d'après les indications données dans le premier exemple. Si le silicate contient de l'acide sulfurique, le potassium et le sodium doivent être dosés à l'état de sulfates (voy. p. 337).

B. — Dosage du chlore dans les silicates.

La poudre fine du silicate est dissoute dans l'acide azotique (poids spécifique 1,2), en évitant tout échauffement², et après addition d'eau le chlore est précipité par l'azotate d'argent. Le chlorure d'argent doit se déposer à la température ordinaire, parce qu'une élévation de température aurait pour conséquence la séparation de l'acide silicique. Après la filtration, le précipité est traité dans le creuset de Rose, d'après la page 224³.

Le plus ordinairement, le silicate ne se dissout pas à froid dans l'acide azotique dilué. On le met alors avec un peu d'eau dans un ballon muni d'un bouchon usé à l'émeri et, après avoir ajouté de l'acide azotique pur étendu, on le chauffe doucement au bain-marie, en le faisant tourner continuellement, jusqu'à ce que la décomposition soit achevée. Si l'on obtient alors une dissolution complète, ce qui arrive rarement, on ajoute directement l'azotate d'argent comme il a été indiqué. Si cependant il se sépare de la silice gélatineuse, comme c'est le cas le plus fréquent, on la filtre et on la lave à l'eau froide. Le filtratum est alors traité, comme on l'a déjà dit, par l'azotate d'argent.

¹ Si le silicate contient de l'acide sulfurique sous forme de sulfates et en même temps du calcium — comme cela a lieu pour l'haüyne, la noséane et la microsomnite — on doit rechercher, après la calcination et la pesée, si l'acide silicique renferme du sulfate de calcium. On le traite, d'après la page 361, par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique, et l'on obtient ainsi comme résidu le sulfate de calcium, dont on détermine le poids.

L'outremer contient fréquemment un peu d'argile, qui reste mélangée à l'acide silicique. On ne peut déterminer sa quantité qu'en faisant bouillir l'acide silicique séparé, lorsqu'il est encore humide, avec une solution bouillante de carbonate de sodium, mélangée avec de la soude caustique. L'acide silicique se dissout, tandis que l'argile reste; celle-ci est séparée par filtration, lavée à l'eau bouillante et calcinée. Pour doser l'acide silicique, on sursature le filtratum avec de l'acide chlorhydrique, on évapore jusqu'à ce que le résidu soit réduit en poussière et on épuise le résidu par l'acide chlorhydrique et l'eau, qui laissent l'acide silicique indissous (voy. p. 362 et 366).

² Si le silicate dégage de l'hydrogène sulfuré avec les acides, on ajoute un peu de bichromate de potassium à l'acide azotique.

³ Le chlorure d'argent précipité à froid passe souvent à travers le filtre et le filtratum est alors trouble; pour clarifier ce dernier, il suffit de le verser plusieurs fois sur le même filtre.

Quelle que soit la méthode employée, il est toujours utile de procéder à un *essai du chlorure d'argent, afin de savoir s'il renferme ou non de l'acide silicique*. A cet effet, le chlorure est réduit par l'hydrogène à basse température dans le creuset de Rose et le métal obtenu est dissous dans l'acide azotique. On évapore la solution à siccité dans le creuset et l'on reprend le résidu avec de l'eau. S'il reste de l'acide silicique, on le filtre, on en détermine le poids et on le retranche de celui du chlorure d'argent¹.

C. — *Dosage de l'acide sulfurique dans les silicates décomposables par les acides.*

Quelques-uns des silicates appartenant à ce groupe (haüyne, noséane, microsommite) contiennent des sulfates. Pour doser l'acide sulfurique, on décompose par l'acide chlorhydrique une portion particulière du silicate², on fait passer l'acide silicique sous la forme insoluble, en procédant comme il a été déjà dit, et on le sépare par filtration. Dans le filtratum, on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum³.

D. — *Dosage du soufre contenu dans un silicate sous forme de sulfure.*

Parmi les silicates mentionnés, quelques-uns dégagent de l'hydrogène sulfuré lors du traitement par l'acide chlorhydrique. C'est ce qui arrive surtout avec l'outremer. Le dosage du soufre contenu dans la substance à l'état de sulfure a lieu d'après les indications données à la page 257⁴.

¹ Pour doser le chlore dans les silicates, on peut aussi décomposer la poudre fine dans l'appareil décrit à la page 258, au moyen de l'acide sulfurique concentré (voy. p. 265). En présence de sulfures, on ajoute un peu de sulfate ferrique, afin de transformer l'hydrogène sulfuré en soufre.

² Au lieu d'employer un échantillon particulier, on peut aussi se servir pour le dosage de l'acide sulfurique de celui qui a été pesé pour la séparation de l'acide silicique et des métaux. On porte le filtratum de l'acide silicique à un volume déterminé et dans des parties aliquotes on dose l'acide sulfurique et les métaux.

³ Si le silicate contenait du baryum, du plomb ou du calcium, l'acide sulfurique resterait entièrement ou partiellement avec l'acide silicique sous la forme du sulfate correspondant. Le contenu du filtre est alors placé encore humide dans une capsule en platine et traité par l'acide fluorhydrique. Avec la quantité du sulfate restant on calcule ensuite celles de l'acide sulfurique et du métal.

⁴ Pour empêcher le silicate de se coller à la paroi du ballon, on fait tomber l'échantillon pesé de la substance sur du papier à filtrer, on l'enveloppe dans ce dernier et on l'ajoute ensuite dans le ballon. Après que l'acide a été versé dans ce dernier, le papier se désagrège et empêche alors la poudre, ainsi que l'acide silicique séparé d'adhérer à la paroi du vase.

E. — Détermination de la teneur en soufre totale.

Pour déterminer la teneur totale en soufre, c'est-à-dire pour doser le soufre qui se trouve sous forme de sulfure et celui qui est à l'état de sulfate, on peut effectuer la décomposition du silicate par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium ou par l'eau régale. Après l'évaporation au bain-marie et la séparation de la silice, on précipite dans le filtratum, au moyen du chlorure de baryum, l'acide sulfurique formé.

La substance peut aussi être désagrégée par fusion avec du carbonate et de l'azotate de potassium dans un creuset en porcelaine ; le produit de la calcination est ensuite traité dans un creuset de porcelaine avec de l'acide chlorhydrique, afin de séparer la silice.

F. — Dosage de l'eau.

On se basera pour ce dosage sur les indications aux pages 317, 5 et 357.

3. — Silicates de fer, de manganèse, d'aluminium de calcium et de magnésium.

Parmi les silicates de cette espèce, se trouvent surtout de nombreuses scories résultant d'opérations métallurgiques, comme, par exemple, les laitiers des hauts fourneaux, les scories d'affinage, de puddlage, d'aciérage, ainsi que celles qui se forment lors de la fonte de minerais de cuivre et de plomb ou de mattes cuivreuses et de mattes plombeuses. C'est pourquoi elles contiennent aussi, outre les corps mentionnés, du cuivre et du plomb. L'acide phosphorique et le soufre ne doivent pas non plus être oubliés. Une analyse qualitative est donc ici nécessaire en toutes circonstances.

Souvent, le calcium et le magnésium prédominent dans ces produits, parfois aussi le manganèse, comme dans les scories des hauts fourneaux à fer. D'autres sont formés principalement de silicates du fer, comme, par exemple, les scories d'affinage, les scories de puddlage, les scories d'aciérage¹. Ces variations dans la composition qualitative de ces produits nécessitent certaines modifications dans la marche de l'analyse.

¹ Les scories de la fabrication du fer et de l'acier renferment souvent des inclusions de fer métallique, ce que l'on reconnaît lors de la pulvérisation.

*Marche de l'analyse.**A. — Dosage de l'acide silicique.*

On décompose la substance réduite en poudre fine au moyen de l'acide chlorhydrique, d'après les indications données précédemment¹, on évapore à siccité au bain-marie, on humecte avec de l'acide, on sépare l'acide silicique et on le pèse.

*B. — Dosage des métaux.**a) EN PRÉSENCE DE MANGANÈSE*

Méthode I. — De la solution des métaux oxydée par l'acide azotique, on précipite par l'acétate de sodium de l'acétate ferrique et de l'acétate d'aluminium basiques et dans le liquide filtré on sépare le manganèse par le sulfure d'ammonium ou le brome, le calcium par l'oxalate d'ammonium et ensuite le magnésium par le phosphate de sodium et d'ammonium.

La séparation de l'aluminium et du fer a lieu dans la solution chlorhydrique des acétates basiques au moyen de l'hydroxyde de sodium. Le précipité d'hydroxyde ferrique contenant du sodium est dissous dans l'acide chlorhydrique, après quoi il est précipité par l'ammoniaque et l'hydroxyde ferrique transformé en oxyde ferrique. La solution alcaline de l'aluminate est acidifiée avec de l'acide chlorhydrique, l'aluminium est précipité par l'ammoniaque à l'état d'hydroxyde.

On peut aussi, au lieu de séparer le fer et l'aluminium, les peser tous les deux ensemble sous forme d'oxydes, doser le fer par la méthode volumétrique et déterminer la teneur en aluminium par différence.

Méthode II. — On précipite le fer, l'aluminium et le manganèse ensemble par le polysulfure d'ammonium, et dans le filtratum on précipite le calcium à l'état d'oxalate, le magnésium sous forme d'oxalate ammoniaco-magnésien.

Le mélange des sulfures du fer et du manganèse et de l'hydroxyde d'aluminium est dissous dans l'acide chlorhydrique, la solution est oxydée par l'acide azotique, le fer et l'aluminium sont précipités par l'acétate de sodium et séparés et dosés comme il est indiqué en I. Dans le liquide provenant de la filtration des acétates basiques, on précipite le manganèse sous forme de peroxyde ou de sulfure.

¹ Si pendant la décomposition il se dégage une odeur d'hydrogène sulfuré, on doit, dans ce cas, effectuer aussi un dosage du soufre.

MÉTHODE I

La solution provenant de la filtration de l'acide silicique est évaporée au bain-marie, afin d'éliminer l'acide libre, et oxydée par l'acide azotique d'après la page 268. Après avoir ensuite évaporé à siccité, on fait entrer le résidu en dissolution, comme il est indiqué à la page 278.

Séparation de l'aluminium et du fer d'avec le manganèse, le calcium et le magnésium au moyen de l'acétate de sodium. — On neutralise par le carbonate de sodium et l'on précipite par l'acétate de sodium exactement comme il a été expliqué pour le fer seul à la page 321. Si la teneur en manganèse est grande, la précipitation doit être renouvelée.

Les acétates basiques précipités et lavés sont traités différemment — suivant que l'aluminium doit être dosé directement ou non.

a) *Séparation de l'aluminium et du fer et dosage direct de l'aluminium.* — La solution chlorhydrique des acétates basiques est évaporée presque complètement au bain-marie dans une très petite capsule en porcelaine, le résidu est repris avec aussi peu d'eau que possible et la solution obtenue est neutralisée à chaud par le carbonate de potassium. On verse ensuite la solution encore chaude¹ dans une solution concentrée fraîchement préparée² et bouillante d'hydroxyde de sodium et l'on maintient le tout en ébullition pendant dix minutes, après avoir ensuite étendu avec de l'eau bouillante³, on filtre l'hydroxyde ferrique précipité et on le lave.

Précipitation et dosage de l'aluminium. — Le filtratum alcalin est sursaturé par l'acide chlorhydrique⁴, le liquide acide est un peu concentré et précipité par l'ammoniaque comme il a été indiqué à la page 297. Le précipité lavé doit être dissous dans l'acide chlorhydrique

¹ Ce mode de travail est nécessaire, parce que la totalité de l'aluminium entre alors en dissolution sous forme d'aluminate, tandis que si l'on versait de l'hydroxyde de sodium dans la solution, il se précipiterait de l'hydroxyde ferrique contenant de l'aluminium.

² On prépare cette solution en dissolvant 1 partie d'hydroxyde de sodium (préparé avec le sodium) dans 2 parties d'eau.

³ La solution non étendue ne peut pas être filtrée, parce qu'alors le papier du filtre serait détruit. — L'emploi d'eau bouillante et la filtration du liquide bouillant sont nécessaires, parce que l'accès de l'air doit être exclu. L'acide carbonique contenu dans ce dernier décomposerait partiellement la solution de l'aluminate avec séparation d'hydroxyde d'aluminium.

⁴ Lorsque le liquide est devenu neutre, il se précipite de l'hydroxyde d'aluminium, qu'une nouvelle addition d'acide chlorhydrique redissout. La précipitation répétée de l'hydroxyde d'aluminium est nécessaire dans les analyses exactes, à cause de l'alcali qu'il renferme.

et la précipitation recommencée, après quoi l'oxyde d'aluminium obtenu par calcination est pesé.

Dosage du fer. — L'hydroxyde ferrique doit également¹ être dissous dans l'acide chlorhydrique et il doit ensuite être précipité par l'ammoniaque.

b) *Dosage indirect de l'aluminium.* — La dissolution des acétates basiques dans l'acide chlorhydrique est précipitée par l'ammoniaque d'après la page 297. Une partie aliquote du précipité réduit en poudre fine est ensuite dissoute, dans un petit ballon à long col², au moyen d'acide sulfurique, préalablement étendu de son volume d'eau. On verse la solution dans une fiole d'ERLENMEYER en lavant le ballon, on réduit d'après la page 66 et l'on dose par titrage avec le permanganate de potassium le sel ferreux formé. Avec le résultat obtenu, on calcule la quantité de l'oxyde ferrique qui était présent, ainsi que celle de l'oxyde d'aluminium (par différence)³.

Séparation et dosage du manganèse, du calcium et du magnésium. — Ils sont effectués dans la solution provenant de la filtration du précipité produit par l'acétate de sodium, d'après les indications données aux pages 322-325.

¹ Parce qu'il contient du sodium.

² Il est en forme de poire et a 75 centimètres cubes de capacité. Le col est long de 35 centimètres et il a un diamètre intérieur de 42 millimètres environ. On le suspend par le col à un support en l'y plaçant obliquement et fermant son ouverture avec un petit entonnoir; on règle le chauffage de façon que son contenu arrive à peine à l'ébullition. La vapeur d'eau qui se dégage se condense dans le long col et le produit de la condensation retombe dans le ballon, ce qui maintient l'acide sulfurique à la concentration indiquée. Celle-ci est choisie telle que l'oxyde ferrique et l'oxyde d'aluminium soient dissous, mais qu'il ne se sépare pas de sulfate ferrique, qui envelopperait la substance non attaquée. Si l'on employait de l'acide concentré, cet inconvénient se produirait; un acide plus étendu est sans action sur le mélange des oxydes fortement calcinés.

³ Le mélange des oxydes peut aussi être transformé en une forme soluble par fusion avec du pyrosulfate de potassium ($K_2S_2O_7$); à cet effet, on chauffe d'abord dans le creuset de platine une quantité de sulfate acide de potassium ($KHSO_4$) une fois plus grande, jusqu'à ce que l'eau soit expulsée et que la masse de pyrosulfate de potassium qui reste soit en fusion tranquille. On laisse ensuite refroidir le creuset, on verse une partie aliquote des oxydes finement broyés sur la masse refroidie, on fait de nouveau fondre celle-ci — la poudre tombe alors au fond — on couvre le creuset et on chauffe en élevant peu à peu la température, jusqu'à ce qu'il se dégage des vapeurs d'acide sulfurique et qu'on ne puisse plus reconnaître aucune particule indissoute dans la masse en fusion, offrant une couleur tirant sur le jaune. Pendant qu'il se dégage encore des vapeurs d'acide sulfurique, on interrompt le processus de la fusion, puis on retire la masse fondue du creuset (voy. p. 302) et on la dissout dans l'eau, en ajoutant de l'acide sulfurique étendu. (Si l'on calcine trop fortement, les sulfates formés peuvent se transformer de nouveau en oxydes).

MÉTHODE II

Le liquide chlorhydrique fourni par la filtration de l'acide silicique est évaporé — sans oxydation préalable par l'acide azotique — le résidu est repris avec environ 20-30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, cette solution est versée dans un gobelet de verre et elle y est étendue avec de l'eau bouillante à 300 centimètres cubes environ.

Séparation du fer, de l'aluminium et du manganèse d'avec le calcium et le magnésium au moyen du polysulfure d'ammonium. — On neutralise la solution avec de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'elle ne soit plus que très légèrement acide et avec du polysulfure d'ammonium fraîchement préparé on précipite le fer et le manganèse à l'état de sulfures et l'aluminium à l'état d'hydroxyde.

On procède pour cela différemment, suivant l'importance de la teneur en manganèse.

Si la teneur en manganèse est grande, on travaille exactement d'après les indications données à la page 323 (pour le manganèse seul), après quoi, le mélange¹ est filtré et lavé de la façon indiquée à la page citée.

Si c'est au contraire la *teneur en fer et en aluminium qui prédomine,* on effectue la précipitation sur le bain-marie bouillant et on laisse digérer le tout, jusqu'à ce que le précipité se soit bien déposé² et que le liquide le surnageant offre une coloration jaune pur³. Alors, on le filtre, en laissant autant que possible le précipité dans le gobelet de verre et on le lave avec de l'eau contenant du sulfure d'ammonium⁴.

Le mélange contenant le fer, l'aluminium et le manganèse obtenu par l'une ou l'autre voie est dissous dans l'acide chlorhydrique bouillant.

Séparation du fer et de l'aluminium d'avec le manganèse. — Elle est effectuée d'après les indications données en I.

Précipitation et dosage du manganèse. — Voyez les pages 343 et 346⁵.

¹ Dans ce cas, le précipité est vert ou vert grisâtre.

² Le précipité est noir ou gris blanchâtre.

³ La solution se colore rarement en vert (voy. p. 239, note. 1), si le fer est précipité en même temps que l'aluminium et le manganèse par le sulfure d'ammonium.

⁴ Le sulfure d'ammonium employé pour la précipitation ne doit pas contenir d'ammoniaque libre. (Le réactif, ajouté à une solution de chlorure de magnésium, ne doit pas produire de précipité.)

⁵ Lors de la précipitation du mélange avec le sulfure d'ammonium, il passe faci-

Dosage du calcium et du magnésium. — Le calcium et le magnésium sont dosés dans la solution sulfoammoniacale, comme il est indiqué à la page 325, a¹.

b) DOSAGE DES MÉTAUX EN L'ABSENCE DE MANGANÈSE

Sil n'y a pas de manganèse, on opère comme il suit :

L'aluminium et le fer sont séparés ensemble d'avec le calcium et le magnésium par précipitation au moyen de l'ammoniaque, exactement comme il est indiqué pour la séparation de l'aluminium d'avec les éléments nommés en dernier lieu (voy. p. 370). Le précipité des deux hydroxydes est ensuite traité comme il est dit aux pages 376 et 377.

Dans le filtratum, le calcium et le magnésium sont séparés le premier à l'état d'oxalate, le second sous forme de phosphate ammoniacomagnésien².

c) DOSAGE DES MÉTAUX EN PRÉSENCE DES MÉTAUX ALCALINS

Dans le cas de la présence de *métaux alcalins*, on peut effectuer de différentes manières la *séparation du fer, de l'aluminium, du manganèse, du calcium et du magnésium d'avec ces métaux*.

lement du calcium et du magnésium dans le précipité (voy. p. 324, note 3). On doit, pour cette raison, dans le filtratum de la dernière précipitation du manganèse (par H^2O^8 ou $(AzH^4)^2S$), rechercher ces éléments de la manière indiquée.

¹ Les oxydes Fe^2O^3 et Al^2O^3 , obtenus de l'une ou de l'autre manière, doivent, après avoir été calcinés et pesés, être essayés pour acide silicique, chaux, magnésie et métaux alcalins, lorsqu'il s'agit d'analyses exactes. On les dissout dans l'acide sulfurique comme il a été indiqué à la page 377, on filtre l'acide silicique, dans le filtratum, on précipite l'hydroxyde d'aluminium ou l'hydroxyde ferrique au moyen de l'ammoniaque et dans la solution obtenue on sépare les autres substances.

² Lorsqu'il s'agit d'analyses exactes, l'oxyde de calcium ne doit pas être essayé seulement pour *aluminium* d'après la page 371, note 2, il faut aussi y rechercher le *manganèse* et le *magnésium*. Dans le traitement décrit, le manganèse resterait (voy. p. 320) sous forme d'oxyde salin (Mn^2O^4) avec l'oxyde d'aluminium. On détermine le poids total et on dose ensuite le manganèse par la méthode volumétrique d'après la page 96, 5. a. Pour séparer le magnésium, on précipite de nouveau par l'oxalate d'ammonium la solution acétique et on précipite ensuite le filtratum par le phosphate de sodium et d'ammonium.

Si l'on doit rechercher l'aluminium dans le pyrophosphate de magnésium, on traite celui-ci pendant longtemps à l'ébullition par l'acide chlorhydrique, on mélange avec de l'ammoniaque en quantité juste suffisante pour produire un précipité persistant, on redissout ce dernier avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique et l'on ajoute de l'acétate d'ammonium. S'il se forme un précipité de phosphate d'aluminium, on le filtre (voy. p. 344, alinéa 2) et dans le filtratum — après addition d'un peu de phosphate de sodium et d'ammonium — on précipite de nouveau par l'ammoniaque le phosphate ammoniacomagnésien. S'il y avait également du calcium, on devrait, après la filtration du phosphate d'aluminium, le précipiter d'abord à froid par l'oxalate d'ammonium (voy. p. 341, alinéa 2).

Si, lors de l'ébullition du pyrophosphate de magnésium avec l'acide chlorhydrique, il reste un résidu, on le filtre et on le désagrège avec du carbonate de sodium. De la masse fondue traitée par l'eau, on sépare l'acide silicique par l'acide chlorhydrique et l'on analyse le filtratum comme il a été indiqué.

Méthode I. — Le fer et l'aluminium sont séparés par l'acétate d'ammonium et l'acide acétique (voy. p. 332) ; dans le filtratum, on précipite ensuite le manganèse par le sulfure d'ammonium et le calcium par l'oxalate d'ammonium ; on chasse les sels ammoniacaux, on transforme le magnésium en carbonate ammoniaco-magnésien, puis le potassium et le sodium en sulfates¹ et on procède d'après la page 337.

Méthode II. — Le fer, l'aluminium et le manganèse sont d'abord précipités par le sulfure d'ammonium d'après la page 378 ; le calcium est ensuite précipité dans le filtratum au moyen de l'oxalate d'ammonium, puis le magnésium à l'aide du carbonate d'ammonium et enfin les métaux alcalins sont dosés sous forme de sulfates.

C. — Dosage du soufre.

Le soufre qui se trouve dans un grand nombre de scories, par exemple dans les laitiers des hauts fourneaux (combiné au calcium ou au manganèse), se dégage sous forme d'hydrogène sulfuré lorsqu'on traite ces produits par l'acide chlorhydrique. On détermine sa quantité d'après la page 104 ou 257. Si le silicate contient aussi de l'acide sulfurique, on procède d'après les indications données dans l'exemple précédent.

D. — Dosage du phosphore.

Le phosphore, qui se trouve en quantité plus ou moins grande dans maintes scories, est d'abord dosé dans une prise d'essai particulière. Après séparation de l'acide silicique par l'acide azotique, le filtratum est évaporé dans une capsule en porcelaine (voy. p. 328) et l'acide phosphorique est ensuite précipité par la mixture molybdique. Pour le dosage des métaux à effectuer dans une autre prise d'essai, on se reportera aux indications données à la page 342².

E. — Détermination du degré d'oxydation du fer.

Cette détermination est effectuée dans une prise d'essai particulière, en tenant compte des indications données à la page 70. Pour chaque cas, il est convenable d'effectuer un contrôle du dosage pondéral du fer par l'analyse volumétrique³.

¹ La transformation en sulfates est nécessaire à cause de la présence d'acide sulfurique dans le sulfure d'ammonium.

² Il ne s'agit le plus souvent que de petites quantités d'acide phosphorique. C'est pour cela qu'il est convenable d'employer pour le dosage de cet acide une grande quantité de la substance. On peut aussi simplifier beaucoup la méthode de dosage indiquée plus haut, en expulsant d'abord l'acide silicique par traitement avec de l'acide fluorhydrique.

³ Si la décomposition de la substance est accompagnée d'un dégagement d'hy-

F. — *Dosage du cuivre et du plomb.*

Ces métaux se trouvent toujours en petite quantité dans les scories de cuivre et les scories de plomb. Pour leur séparation, on ne choisit pas une prise d'essai particulière, mais on mélange le liquide provenant de la filtration de l'acide silicique, avec une solution saturée d'hydrogène sulfuré, on laisse les sulfures se déposer (le mieux sous une cloche de verre), pour les séparer ensuite par filtration et les traiter d'après la page 241. Le filtratum est évaporé, afin d'éliminer l'hydrogène sulfuré et maintenant on procède pour le dosage des autres métaux comme il a été indiqué plus haut.

G. — *Dosage de l'eau.*

Il est effectué par perte à la calcination avec une prise d'essai particulière.

II. — SILICATES INDÉCOMPOSABLES PAR LES ACIDES

A cette classe appartiennent de très nombreuses combinaisons, qui font partie des groupes : feldspath, mica, grenat, épidote, vésuvienne, scapolite, serpentine. La plupart des verres et des émaux, ainsi que de nombreuses scories, doivent également être mentionnés ici.

Dans les pages suivantes, nous nous occuperons d'abord des silicates qui contiennent de l'aluminium, du calcium, du magnésium, du potassium et du sodium, ainsi que du fer et du manganèse et aussi de l'eau. Relativement au dosage d'autres éléments, nous renverrons aux sections IV, V et VI.

En général, toutes les règles indiquées dans les exemples précédents sont applicables à la séparation et au dosage des métaux¹.

1. — *Silicate d'aluminium, de calcium et de magnésium.*

On emploie un seul et même essai pour le dosage de l'acide silicique et des métaux.

Après la désagrégation avec le carbonate de sodium et de potassium² (voy. p. 364), on sépare l'acide silicique. Dans le filtratum on précipite

drogène sulfuré, il ne faut pas oublier lors du calcul de la teneur en oxyde ferreux que de l'oxyde ferrique a été réduit en oxyde ferreux par l'hydrogène sulfuré.

¹ Les indications données dans les notes doivent ici également être toujours prises en considération.

² Le creuset de platine est facilement un peu attaqué pendant la fusion. C'est pour cela qu'avant la séparation des autres corps on traite le filtratum de l'acide silicique par l'hydrogène sulfuré, afin d'éliminer le platine (voy. p. 335).

l'aluminium par l'ammoniaque, puis le calcium par l'oxalate d'ammonium et le magnésium par le phosphate de sodium et d'ammonium¹.

2. — *Silicate d'aluminium, de calcium, de sodium et de potassium.*

L'acide silicique est dosé dans un échantillon après la désagrégation avec le carbonate de potassium et de sodium.

Un deuxième essai sert pour le dosage des métaux. Il est décomposé par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique, d'après les indications données à la page 366.

L'aluminium est séparé par l'ammoniaque, le calcium par l'oxalate d'ammonium; le potassium et le sodium, après l'expulsion des sels ammoniacaux, sont pesés ensemble à l'état de sulfates et séparés par l'acide chloroplatinique.

3. — *Silicates d'aluminium, de calcium, de magnésium, de potassium, et de sodium.*

Les indications données en 2 sont aussi applicables à ce cas. Après la séparation du calcium, on sépare le magnésium des métaux alcalins au moyen du carbonate neutre d'ammonium, d'après les indications données à la page 347 et on dose les métaux alcalins sous forme de sulfates.

Le fer et le manganèse sont souvent présents, leur séparation et leur dosage seront effectués d'après les indications données dans les pages 374-380. Pour le dosage des différents degrés d'oxydation du fer, du phosphore, du soufre, d'autres métaux, de l'eau, voyez les exemples : Silicates décomposables.

III. — ANALYSE DES SILICATES CONTENANT DU FLUOR

Certains silicates (comme la topaze, l'humite [chondrodite], le mica, la leucophane, la mélinophane) contiennent une grande quantité (17,5 — 7 p. 100) de fluor. Dans d'autres, il n'y en a que de petites quantités, comme, par exemple, dans beaucoup de micas et de scories, dans l'eulase (jusqu'à 0,5 p. 100), l'apophyllite (jusqu'à 2 p. 100), la

¹ Le phosphate ammoniaco magnésien doit toujours être précipité deux fois — parce qu'il passe du potassium dans le précipité. — Lors de la désagrégation, le ferrosium qui peut être présent se transforme, il est vrai, en ferricum, mais il est de nouveau réduit lors du traitement par l'hydrogène sulfuré.

clintonite (jusqu'à 1,75 p. 100), la vésuvienne, la tourmaline (jusqu'à 1 p. 100), la trémolite (jusqu'à 0,8 p. 100), la hornblende alumineuse.

Le dosage du fluor présente des difficultés — surtout dans les silicates. Si l'on voulait analyser un silicate décomposable par les acides en procédant comme il a été dit, il se dégagerait du fluorure de silicium. La même chose aurait lieu, si, après la désagrégation d'un silicate non décomposable par les acides, on évaporait la solution alcaline, afin de séparer l'acide silicique.

Si l'on fait abstraction de la teneur en fluor d'un silicate et si on l'analyse à la manière ordinaire, on ne trouve pas, par conséquent, la teneur réelle en acide silicique.

A. — Dosage du fluor sous forme de fluorure de calcium.

Pour le *dosage direct du fluor*, on cherche à le transformer en fluorure alcalin. De la solution d'un pareil fluorure, le fluor peut être séparé par le chlorure de calcium sous forme de fluorure de calcium et ensuite pesé. Dans cette méthode, il y a à prendre des précautions particulières, qui seront indiquées plus loin.

Séparation du fluor d'avec l'acide silicique et les autres éléments du silicate.

Les silicates pauvres en fluor, qu'ils soient ou non décomposables par les acides, sont fondus avec quatre fois leur poids de carbonate de potassium et de sodium. Les combinaisons riches en fluor doivent être préalablement mélangées avec deux fois et demi leur poids d'acide silicique calciné et exactement pesé et elles sont ensuite désagrégées avec six fois leur poids de carbonate de potassium et de sodium. Dans les deux cas, le contenu du creuset est chauffé au rouge clair pendant une demi-heure à trois quarts d'heure.

Le fluor doit être transformé par le carbonate alcalin en fluorure alcalin. Mais comme certains fluorures métalliques (le spath fluor, par exemple) sont incomplètement ou même pas du tout décomposés par le carbonate alcalin, tandis que cela a lieu immédiatement — avec formation de silicate de calcium — en présence d'acide silicique, on ajoute encore de l'acide silicique aux silicates riches en fluor. Avec ces derniers, on a effectivement à craindre que l'acide silicique présent (considéré comme libre, parce qu'on a affaire à des silicates acides) ne soit pas suffisant pour produire l'effet indiqué.

Le processus de la désagrégation doit être conduit au début avec précaution, parce que — par suite du dégagement de l'acide carbo-

nique — la masse écume d'abord et se boursoufle beaucoup. Plus tard, elle fond tranquillement ou s'épaissit, mais devient alors solide. Fréquemment, elle ne fait que se concrétionner. Il ne faut pas avoir recours au chalumeau, parce que le fluorure de potassium se volatilise aux très hautes températures. La cessation du dégagement de l'acide carbonique indique généralement la fin de la désagrégation.

La masse refroidie est placée dans une capsule en platine avec de l'eau, où on la laisse se désagréger complètement (si elle est colorée en vert, on ajoute un peu d'alcool; voy. p. 366, note 1), on porte ensuite à l'ébullition, on filtre le résidu dans un entonnoir en platine ou un entonnoir en verre recouvert de paraffine et on effectue ensuite plusieurs lavages à l'eau bouillante, qui enlèvent rapidement le fluorure alcalin¹. Le filtratum est recueilli dans une capsule en platine et il y est de nouveau concentré à son volume primitif.

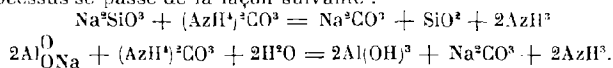
Traitement de la solution. — Avec le carbonate en excès et le fluorure, la solution renferme encore un peu de silicate et d'aluminate, desquels l'acide silicique et l'hydroxyde d'aluminium doivent être séparés avant la précipitation du fluor.

Dans ce but, on neutralise le liquide autant que possible avec de l'acide chlorhydrique, mais on fait en sorte qu'il ne devienne pas acide, puis on ajoute par petites portions du carbonate d'ammonium solide et l'on chauffe avec précaution au bain-marie sous un verre de montre². En ajoutant encore de ce sel à plusieurs reprises, on évapore le tout jusqu'à ce que l'odeur d'ammoniaque ait disparu, mais on fait en sorte qu'aucun sel ne se sépare à l'état cristallin. Les oxydes sont ainsi précipités sous une forme volumineuse. Ils sont filtrés sur un filtre particulier et lavés avec de l'eau chargée de carbonate d'ammonium.

Maintenant, le liquide ne contient plus d'aluminium, mais il renferme encore un peu de silicium. Pour séparer ce dernier, on ajoute une solution d'hydroxyde de zinc dans l'ammoniaque³ (0,01 gr. ZnO est

¹ Un lavage complet n'est pas possible, parce que le silicate aluminocalcique qui reste n'est pas absolument insoluble dans l'eau.

² Le processus se passe de la façon suivante :



On pourrait aussi, pour séparer l'acide silicique et l'hydroxyde d'aluminium mélanger le liquide avec du chlorure d'ammonium. Mais le précipité d'acide silicique ainsi obtenu est très difficile à séparer par filtration. On est obligé d'ajouter lors du lavage du carbonate d'ammonium, parce que l'acide silicique est un peu soluble dans l'eau.

³ Fraîchement préparé par précipitation d'une solution de chlorure de zinc par l'hydroxyde de potassium et lavé avec soin.

suffisant pour 0,1 gr. d'acide silicique) et l'on évapore de nouveau jusqu'à disparition de l'odeur ammoniacale. Le reste de l'acide silicique est ainsi précipité à l'état de silicate de zinc, mélangé avec l'oxyde de zinc en excès. Le précipité est filtré sur un troisième filtre et lavé à l'eau pure.

Séparation et dosage du fluor sous forme de fluorure de calcium.

— On évapore le liquide qui contient le fluorure, le chlorure et le carbonate et on le partage de façon que les deux tiers puissent être neutralisés par l'acide chlorhydrique, après quoi on rajoute le dernier tiers¹. On y verse maintenant une solution de chlorure de calcium pur, tant qu'il se produit un précipité, on chauffe à l'ébullition², on filtre bouillant, en laissant autant que possible le précipité dans la capsule. On traite plusieurs fois ce dernier dans la capsule avec de l'eau bouillante et ce n'est que lorsqu'il est complètement lavé qu'on le porte sur le filtre.

Après la dessiccation, le filtre est brûlé (le mieux est d'employer pour cela une petite capsule en platine), le précipité est ajouté et on le chauffe sans le porter au rouge. Après le refroidissement, on l'arrose avec de l'acide acétique étendu, qui décompose le carbonate de calcium, mais laisse le fluorure inattaqué, et l'on évapore au bain-marie à siccité. Le résidu est traité par l'eau bouillante, filtré, lavé comme il a été indiqué, desséché et calciné. Avec le poids du fluorure de calcium obtenu, CaF_2 , on calcule la teneur en fluor³.

Dosage de l'acide silicique et des métaux. — Comme, à cause de la présence du fluor, l'acide silicique ne peut pas être dosé dans un échantillon particulier (voy. plus haut), on doit employer pour cela les résidus obtenus dans le procédé décrit précédemment. On en a trois.

a) *Le silicate de zinc mélangé d'oxyde de zinc en excès.* — On brûle le filtre avec le précipité à basse température, on décompose le résidu

¹ On laisse une certaine quantité de carbonate de sodium en dissolution, parce que le fluorure de calcium est soluble dans les acides. Par le chlorure de calcium on précipite donc un mélange de fluorure et de carbonate de calcium qui est plus facile à filtrer que le fluorure de calcium seul. Il doit y avoir environ deux fois plus de carbonate de calcium que de fluorure de calcium.

² Le fluorure de calcium précipité à froid est visqueux et est extrêmement difficile à filtrer.

³ Pour essayer la pureté du fluorure de calcium, on le chauffe doucement dans un creuset avec de l'acide sulfurique concentré. On chauffe ensuite plus fortement, à la fin au rouge et l'on pèse le sulfate de calcium : 1 partie de fluorure de calcium doit fournir 1.7409 partie de sulfate de calcium. (Avec de petites quantités il est bon de s'assurer dans cet essai de la présence du fluor, en couvrant le creuset avec une plaque de verre préparée comme l'on sait et constatant l'attaque produite par le fluor).

par l'acide azotique¹, on sépare l'acide silicique, on le lave jusqu'à élimination du zinc, on le calcine et on le pèse. Le filtratum zincifère est rejeté.

b) *Le mélange d'acide silicique hydraté et d'hydroxyde d'aluminium séparé de la solution alcaline.* — On le dessèche avec le filtre, on l'enlève de celui-ci aussi complètement que possible et on brûle le filtre seul dans une grande capsule en platine.

c) *Le résidu de la lixiviation de la masse désagrégée.* — On procède exactement comme avec *b* et on brûle le filtre dans la même capsule en platine.

Maintenant, on réunit dans la capsule avec les résidus des filtres les précipités retirés des filtres en *b* et *c* et l'on décompose le tout par l'acide chlorhydrique, d'après les règles données à la page 357.

Le dosage de l'acide silicique et des métaux est ensuite effectué comme il a été expliqué précédemment. Au poids de l'acide silicique obtenu en *b* et *c*, il faut ajouter celui qui a été trouvé en *a*. Si, lors de la désagrégation, on a dû ajouter de l'acide silicique, sa quantité doit être retranchée du poids total trouvé.

Si dans des silicates fluorifères les *métaux alcalins* doivent être dosés, on décompose une prise d'essai particulière au moyen des acides fluorhydrique et sulfurique, d'après les indications données à la page 366.

Tous les autres éléments métalliques doivent naturellement être aussi dosés dans un échantillon particulier, préalablement désagrégé par les acides fluorhydrique et sulfurique; il faut cependant toujours faire en sorte que tout le fluor soit éliminé, et par conséquent chauffer éventuellement à plusieurs reprises avec de l'acide sulfurique concentré.

B. — Dosage du fluor par calcination.

Les silicates anhydres, dont la teneur en fluor n'est pas grande, perdent au rouge intense tout leur fluor sous la forme de tétrafluorure de silicium. Avec la perte de poids, on peut calculer la quantité du fluor (1 partie $\text{SiF}_4 = 0,7283$ part. F).

¹ La solution azotique du sel de zinc peut être évaporée à siccité plus facilement qu'une solution chlorhydrique.

C. *Dosage gazovolumétrique du fluor sous forme de tétrafluorure de silicium.*

Cette méthode a été décrite avec les détails nécessaires à la page 167.

D. *Dosage du fluor et de l'eau dans les silicates.*

Un grand nombre de micas et de tourmalines pauvres en fluor contiennent de l'hydrogène. Lorsqu'on les calcine, ils dégagent de l'eau et du tétrafluorure de silicium, et il se forme, par suite de l'action des deux corps l'un sur l'autre, une certaine quantité d'acide fluorhydrique.

On doit, à cause de cela, procéder de la manière suivante pour le dosage de l'eau et du fluor.

I. *Dosage indirect de l'eau.*

a) Une certaine quantité du minéral est calcinée avec du carbonate de potassium et de sodium d'après la page 383 et le fluor est dosé sous forme de fluorure de calcium.

b) Un autre essai de la substance, préalablement dépouillé de l'eau hygroscopique par dessiccation à 200°, est fortement calciné. En admettant que la totalité du fluor ait été éliminée sous forme de tétrafluorure de silicium avec l'eau qui s'est formée, on calcule, avec la teneur en fluor trouvée en *a*, la quantité de tétrafluorure de silicium qui lui correspond (1 partie F = 1,3727 parties SiF₄) et on la retranche de la perte à la calcination, ce qui fait connaître, du moins approximativement, la quantité de l'eau combinée chimiquement.

II. *Dosage direct de l'eau.*

Le silicate en poudre fine est chauffé dans un tube avec 6 à 8 fois son poids d'oxyde de plomb broyé et fraîchement porphyrisé et l'eau éliminée est absorbée dans un tube à chlorure de calcium pesé. Le fluor reste dans l'appareil à décomposition à l'état de fluorure de plomb non volatil. Mais comme ce dernier se décompose au contact de l'air, l'accès de celui-ci doit être empêché pendant tout le temps que dure l'opération. Il est convenable d'employer dans ce but un tube à combustion fermé et d'expulser les derniers restes de l'eau au moyen d'azote. Après le refroidissement, on déplace par de l'air sec l'azote qui se trouve dans le tube à chlorure de calcium, après quoi on pèse ce dernier (voy. p. 314 et suivantes).

IV. — ANALYSE DES SILICATES CONTENANT DU BORE

On trouve du bore dans un grand nombre de silicates. Nous devons mentionner ici parmi les silicates décomposables par les acides, la datolite, la botryolite, la danburite, l'homilite et, parmi ceux qui ne le sont pas, la tourmaline, l'axinite, la vésuvienne, la cappelinite et l'erdmannite¹.

1. — Dosage du bore.

Nous décrivons ici trois méthodes différentes.

A. — Dosage direct du bore sous forme de fluoborate de potassium.

Principe. — Le bore est transformé en borate de potassium et séparé et dosé sous forme de fluoborate de potassium.

Pratique de l'analyse. — On calcine le silicate, qu'il soit ou non décomposable par les acides, avec quatre fois son poids de carbonate de potassium pur², on traite la masse par l'eau bouillante (en ajoutant un peu d'alcool, si elle est verte par suite de la formation d'acide manganique), on filtre et on lave le résidu à l'eau chaude pendant quelque temps.

Le liquide contient du borate, du silicate, de l'aluminate et du carbonate de potassium. Après l'avoir neutralisé presque complètement par l'acide chlorhydrique, on sépare l'acide silicique et l'hydroxyde d'aluminium au moyen du carbonate d'ammonium et de l'ammonure de zinc, en procédant comme il a été dit à la page 384. Le filtratum est sursaturé par l'acide fluorhydrique et le bore est séparé, d'après la page 352, sous forme de fluoborate de potassium³.

B. — Dosage indirect du bore à l'aide du borate de magnésium.

Principe. — On transforme le bore en borate alcalin et l'on précipite

¹ A ce groupe de silicates appartiennent, parmi les produits artificiels, les verres et les émaux, pour la préparation desquels on a employé le borax ou l'acide borique.

² Comme le bore est dosé à l'état de fluoborate de potassium, on n'emploie pas de carbonate de sodium.

³ Le fluoborate de potassium peut facilement contenir un peu de fluosilicate de potassium. Le mélange humecté a dans ce cas une réaction acide au papier de tournesol. (Le fluoborate de potassium est neutre.) On détermine alors la teneur en fluor par fusion avec du carbonate de potassium, traitement de la masse fondue par l'eau et précipitation avec le chlorure de calcium, d'après la page 385, et on calcule par analyse indirecte la quantité présente de fluoborate de potassium et de fluosilicate de potassium. (Le premier contient 60,33 p. 100 F et le second seulement 51,72 p. 100 F.)

par le chlorure de magnésium et l'ammoniaque un mélange de borate de magnésium et d'hydroxyde de magnésium. Ce mélange est pesé, la teneur en magnésium y est déterminée et celle du bore calculée par différence.

Pratique de l'analyse. — Le silicate est désagrégé avec six fois son poids de carbonate de potassium — à la fin sur le chalumeau — et le résidu refroidi est épuisé par l'eau bouillante de la façon décrite à la page 383. De la dissolution, qui en présence d'acide manganique a été préalablement réduite par l'alcool, on sépare l'acide silicique et l'hydroxyde d'aluminium, comme il a été expliqué à la page 384.

On neutralise ensuite par l'acide chlorhydrique et l'on ajoute du chlorure de magnésium en quantité suffisante pour que pour 1 partie d'acide borique il y ait plus de 2 parties d'oxyde de magnésium. On sursature ensuite fortement par l'ammoniaque et en agitant avec un gros fil de platine on évapore à siccité, en ayant soin, par des additions répétées d'ammoniaque, que le liquide reste toujours ammoniacal. Le résidu ainsi obtenu est chauffé d'abord sur la tour de FINKENER, afin d'expulser les sels ammoniacaux en excès et il est ensuite fortement calciné sur le brûleur à un bec pendant une demi-heure. On lave ensuite avec de l'eau bouillante et l'on rassemble sur un petit filtre le résidu indissous.

Le filtratum est mélangé avec un peu de chlorure d'ammonium et de chlorure de magnésium, et de nouveau avec de l'ammoniaque, puis il est encore évaporé de la façon indiquée. Le résidu que laisse maintenant le traitement par l'eau est recueilli sur un deuxième petit filtre. Le traitement décrit est encore renouvelé une troisième fois avec le filtratum.

Les deux ou trois précipités contiennent l'acide borique en combinaison avec l'oxyde de magnésium et l'oxyde de magnésium en excès. Ils sont fortement calcinés ensemble dans un creuset ouvert et pesés.

On pulvérise le résidu avec soin et dans une partie aliquote on dose le magnésium. A cet effet, on dissout dans beaucoup d'acide chlorhydrique, et le résidu composé d'acide silicique (et aussi de platine) qui peut rester est séparé par filtration; son poids est retranché de celui du mélange employé. Le filtratum est saturé par l'ammoniaque et on procède ensuite d'après la page 353.

De la différence se déduit ensuite la quantité de l'acide borique présent¹.

¹ Une autre petite portion pesée du mélange est, après dissolution dans l'acide

C. — *Dosage indirect du bore par distillation sous forme d'ester méthyborique et absorption dans une quantité pesée d'oxyde de calcium.*

Principe. — L'acide borique est transformé en borate alcalin et la solution de ce dernier est distillée avec de l'alcool méthylique et de l'acide acétique. L'ester méthyborique ainsi dégagé est recueilli dans une quantité pesée d'oxyde de calcium, qui est éteint avec de l'eau.

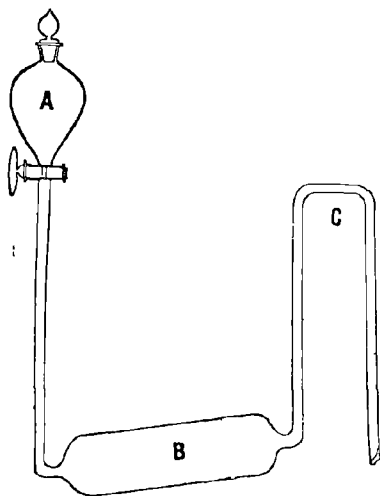


Fig. 36. — Appareil pour le dosage indirect du bore par distillation ($1/5$ de grandeur naturelle).

Il se produit, par saponification, de l'acide borique, qui se transforme en borate de calcium, et de l'alcool méthylique. En outre, il se trouve aussi dans le récipient de l'acétate de calcium qui s'est formé aux dépens de l'acide acétique et de l'éther méthylacétique passés à la distillation et enfin de l'alcool méthylique.

On évapore le contenu du récipient, on transforme l'acétate de calcium à haute température en oxyde de calcium et l'on détermine le poids du mélange de borate de calcium et d'oxyde de calcium. En retranchant la quantité de l'oxyde de calcium mis dans le récipient,

on connaît la teneur de la substance en trioxyde de bore.

Préparation préliminaire de la solution. — Le silicate est désagrégé avec du carbonate de sodium, la masse fondue est épuisée avec de l'eau, la solution est évaporée à un volume aussi petit que possible et acidifiée très faiblement avec de l'acide acétique, en employant le tournesol comme indicateur.

Description de l'appareil. — L'appareil se compose du vase B (fig. 36) d'une capacité de 200 centimètres cubes environ, sur lequel sont fixés par fusion, d'un côté l'entonnoir à robinet A et de l'autre côté le tube C deux fois recourbé à angle droit, et qui peut être immergé dans un bain

azotique, essayée pour chlore. S'il n'y a que des traces de ce dernier, il ne se manifeste qu'une opalescence du liquide et on peut renoncer à une détermination quantitative. S'il se produit un précipité plus abondant, on pèse le chlorure d'argent et on en tient compte sous forme de chlorure de potassium.

de paraffine convenablement disposé. La branche descendante du tube C (dessinée seulement en partie dans la figure 36), longue d'environ 40 centimètres, est entourée d'une enveloppe réfrigérante. L'extrémité de sortie peut au moyen d'un bouchon, être reliée à un ballon *sphérique* (en verre de Schott), d'environ 500 centimètres cubes de capacité et de façon qu'elle descende à 3 centimètres environ au-dessous de la surface inférieure du bouchon. Ce dernier est lui-même muni sur sa surface latérale d'une entaille permettant la communication de l'intérieur du vase avec l'air.

Préparation préliminaire de la distillation. — Environ 1 à 2 grammes d'oxyde de calcium très pur sont très fortement calcinés dans un creuset de platine et ensuite exactement pesés ¹ avec ce dernier, après refroidissement, dans le vase à pesées placé dans un exsiccateur avec pentoxyde de phosphore et chaux caustique ². On introduit ensuite le contenu du creuset aussi complètement que possible dans le récipient sec, en évitant toute perte, on l'y éteint avec 10-20 centimètres cubes d'eau et on relie le récipient à l'appareil. La solution, préparée comme il a été dit plus haut, est maintenant versée par A dans B et le vase qui la contenait est lavé avec *aussi peu d'eau que possible*, qui est ajoutée au liquide principal.

Pratique de la distillation ³. — On plonge B dans un bain de paraffine chauffé à environ 80°, en élevant ⁴ ce dernier vers B, on chauffe doucement sans dépasser la température de 140° ⁵ et on distille aussi complètement que possible.

Le bain de paraffine est maintenant descendu et, *après refroidissement complet de l'appareil*, on ajoute par A 10 centimètres cubes d'alcool méthylique absolu ⁶, on ferme A, on replonge dans le bain et on recommence la distillation. Cette série d'opérations est pratiquée au moins trois fois et ensuite on laisse refroidir.

¹ Voyez la page 314, alinéa 5.

² L'exsiccateur contient dans des vases séparés du pentoxyde de phosphore et de la chaux fortement calcinée, afin de produire un air sec et exempt d'acide carbonique.

³ Il doit y avoir tout au plus 0,02 gr. d'acide borique.

⁴ Dans les opérations suivantes, l'appareil n'est pas élevé et abaissé, mais c'est toujours le *bain de paraffine* qui est ainsi traité.

Afin d'éviter une inflammation de la paraffine, la flamme qui chauffe le bain doit être surveillée avec le plus grand soin.

⁵ La température est contrôlée sur un thermomètre suspendu dans le bain de paraffine.

⁶ Il doit être exempt d'acétone.

Maintenant, on acidifie très faiblement le résidu avec de l'acide acétique concentré¹, on mélange avec 10 centimètres cubes d'alcool méthylique, on distille et on recommence encore deux fois de la même manière.

Traitement du distillatum. — On retire le récipient, on le ferme complètement et on agite de nouveau fortement. Après plusieurs heures de repos², on fait tomber le contenu du récipient, à l'aide de la fiole à jet, aussi complètement que possible, dans un deuxième grand creuset en platine pesé et on chasse l'alcool en chauffant au bain-marie à 40-50°. Lorsque l'alcool a été éliminé, on évapore à siccité sur le bain-marie bouillant.

Ensuite, on chauffe, d'abord très doucement, sur la tour de FINKENER, jusqu'à ce que l'acétate de calcium ait été complètement décomposé, et ensuite on calcine fortement sur le chalumeau jusqu'à constance de poids. Pour le refroidissement et la pesée, on procède comme il a été indiqué plus haut.

Dans l'entre-temps, on a fait entrer en dissolution avec aussi peu que possible d'acide azotique chaud étendu les particules restées adhérentes dans le récipient; maintenant, on fait tomber en lavant la solution obtenue dans le creuset en platine employé pour peser la chaux et qui contient encore le reste de celle-ci, puis on évapore à siccité et on chauffe également d'abord sur la tour de FINKENER, pour chauffer ensuite fortement au rouge et peser le résidu également comme il a été dit.

De la somme des poids obtenus, on retranche celui de l'oxyde de calcium mis dans le récipient, ce qui fait connaître la teneur en trioxyde de bore.

2. — Dosage de l'acide silicique et des métaux.

Ce dosage est effectué dans le résidu de la fusion et dans le précipité obtenu par le carbonate d'ammonium et l'ammoniaque de zinc, d'après la page 385. On peut aussi désagréger une prise d'essai particulière avec l'acide chlorhydrique ou le carbonate de potassium et de sodium, volatiliser, lors de la séparation de l'acide silicique, la majeure partie de l'acide borique par plusieurs évaporations avec de l'alcool méthylique et procéder ensuite d'après la page 362.

¹ Lors de la nouvelle distillation, le contenu de B devient facilement alcalin, ce qui ne doit pas être.

² En agitant fréquemment et en conservant pendant longtemps le distillatum dans le ballon bouché, les esters sont complètement saponifiés.

Les *métaux alcalins* doivent être dosés dans un échantillon particulier, qui est désagrégé par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique. Il se dégage alors naturellement aussi du fluorure de bore.

V. — DOSAGE DE L'ÉTAIN, DU PLOMB, DU CUIVRE, DU ZINC, DU LITHIUM, DU TITANE, DU CHROME ET DE L'ACIDE CARBONIQUE DANS LES SILICATES.

a) *L'étain*, le *cuivre* et le *plomb* se trouvent dans les silicates naturels, ainsi que dans ceux qui sont préparés artificiellement, comme les verres et les glaçures (voy. Ch. VI). Dans les premiers, leur quantité est généralement extrêmement faible. Après la séparation de l'acide silicique, on traite — que les silicates soient ou non décomposables par les acides — le filtratum évaporé par une solution saturée d'hydrogène sulfuré et l'on abandonne le gobelet de verre à lui-même pendant longtemps, sous une cloche de verre, jusqu'à dépôt complet du précipité. Le filtre, avec les sulfures qu'il renferme, est brûlé dans un petit creuset en porcelaine pesé.

Le poids du résidu ne s'élève généralement qu'à quelques milligrammes, dans lequel cas on ne l'essaie que qualitativement. Mais si sa quantité est plus importante, on fond le résidu de la calcination avec du carbonate de sodium et du soufre, on lessive la masse fondue et de la solution on précipite l'étain¹, tandis que le cuivre et le plomb sont séparés l'un de l'autre d'après la page 241².

b) *Zinc*. — Il se trouve dans un grand nombre de scories et de verres. Parmi les silicates naturels, nous devons citer en première ligne la calamine siliceuse (zinc silicaté) décomposable par les acides, qui outre le zinc ne contient que de l'eau et des traces de fer. Après la séparation de l'acide silicique, on précipite le zinc, comme il est indiqué à la page 231, au moyen de l'hydrogène sulfuré. En présence de fer, on procède d'après la page 242.

Dans les scories et les verres contenant de l'aluminium et du fer, le zinc se trouve dans le précipité obtenu par le sulfure d'ammonium et il est précipité par l'hydrogène sulfuré dans le filtratum de la précipita-

¹ Si l'on veut faire un essai pour platine (voy. p. 381, note 2), on devra chercher ce métal dans l'oxyde stannique calciné. On réduit celui-ci en métal par calcination dans un courant d'hydrogène et l'on traite le résidu par l'acide chlorhydrique, qui laissera le platine.

² Si l'on désagrège le silicate par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique, il reste de l'oxyde stannique, après l'expulsion de l'acide sulfurique.

tion par l'acétate de sodium, avant la séparation du manganèse de la solution acétique.

c) Le *lithium* se trouve dans la pétalite, le triphane ou spodumène, les micas et les tourmalines, etc., qui sont tous indécomposables par les acides. On le dose dans le produit de la désagrégation par l'acide fluorhydrique, dans lequel il se trouve avec les métaux alcalins.

Mais, comme pour la séparation, on doit avoir les chlorures des métaux alcalins (voy. p. 318), il faut transformer les sulfates en chlorures. Dans ce but, le mélange des sulfates¹ est mélangé avec un léger excès de chlorure de calcium et un volume double d'alcool; après un long repos, le sulfate de calcium est filtré et lavé avec de l'alcool étendu. Du filtratum, on précipite le calcium par l'oxalate d'ammonium, on chasse les sels ammoniacaux et l'on procède ensuite d'après les indications données à la page 348.

d) *Acide titanique*. — Il se trouve en petites quantités dans les augites, les hornblendes, les micas, les grenats, les vésuviennes, etc., mais sa présence n'est souvent due qu'à un mélange avec du fer titané.

Son dosage est décrit avec détails à la page 400.

c) *Chrome*. — Le chrome se trouve dans le grenat, l'augite, dans les micas et les tourmalines (ainsi que dans certaines pâtes de verre). Pour doser l'acide silicique, on fond la poudre fine avec du carbonate de sodium et de potassium, additionné d'un peu d'azotate de potassium, on traite par l'eau et l'acide chlorhydrique la masse fondue colorée en jaune, en se servant pour cela d'une capsule en porcelaine, parce qu'il se dégage du chlore. Pour hâter la réduction de l'acide chromique, on ajoute lors de l'évaporation un peu d'alcool.

L'acide silicique séparé est exempt de chrome et il est traité comme à l'ordinaire. Qu'il y ait ou non du fer, de l'aluminium et du manganèse, la séparation du chrome d'avec le calcium et le magnésium par le sulfure d'ammonium est effectuée comme il a été expliqué à la page 378, pour l'aluminium, le manganèse et le fer. Le précipité contenant le sulfure de manganèse et le sulfure ferreux, ainsi que les hydroxydes d'aluminium et de chrome, est dissous dans l'acide chlorhydrique et la séparation du chrome d'avec les autres corps est effectuée d'après les indications données en c, à la page 408.

¹ Le sulfate de calcium est dissous dans de l'acide chlorhydrique étendu bouillant, la solution est évaporée presque jusqu'à siccité et le résidu épuisé avec de l'alcool dilué : il reste alors en dissolution encore des traces de chlorures alcalins, qui après l'évaporation de l'alcool sont réunies à la solution principale.

Le dosage éventuellement nécessaire du calcium et du magnésium a lieu dans le filtratum de la précipitation par le sulfure d'ammonium, d'après les indications précédemment données.

Pour le dosage des métaux alcalins, on désagrège un échantillon particulier par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique. La précipitation du chrome y est effectuée ainsi que dans les silicates décomposables par les acides, de la façon qui vient d'être indiquée.

f) *Acide carbonique*. — Il se trouve dans un grand nombre de roches, ainsi que dans la thaumasite, la cancrinite, etc. Son dosage a lieu par décomposition directe avec un acide ou par calcination (voy. Carbonates, p. 308).

VI. — ANALYSE DES MÉLANGES DE SILICATES

(*Roches.*)

Un grand nombre de roches cristallines se composent essentiellement d'un silicate décomposable par les acides (néphéline, leucite, olivine, etc.) et d'un silicate indécomposable (augite, feldspath, etc.). Comme la connaissance des roches repose sur celle des minéraux dont elles sont formées et que ceux-ci, dans les roches à grain fin et compactes se soustraient à l'essai minéralogique, on cherche à déterminer leur nature par l'analyse, c'est-à-dire que l'on cherche à séparer les silicates en traitant la roche avec un acide et à les analyser chacun séparément.

On chauffe la roche en poudre fine avec de l'acide chlorhydrique, on étend et on filtre. On obtient ainsi une solution du silicate décomposable et un résidu qui se compose du silicate indécomposable et de l'acide silicique séparé du silicate décomposable. Avec une solution de carbonate et d'hydroxyde de sodium, on dissout l'acide silicique de la façon indiquée à la page 363 et l'on conserve le silicate indécomposé comme résidu.

Pendant, une pareille séparation des deux silicates n'est jamais exacte, parce que, relativement à la facilité avec laquelle les silicates sont décomposés par les acides, il n'existe pas de limites bien nettes (voy. p. 355). Plus l'acide est concentré, plus fortement et plus longuement on chauffe le tout avec lui, plus est attaqué le silicate dit indécomposable. D'autre part, avec une attaque moins énergique, une partie du silicate décomposable peut facilement échapper à la décomposition. En outre, les différentes modifications d'un même silicate ne se comportent pas du tout de la même façon vis-à-vis des acides. Ainsi,

l'olivine riche en fer est attaquée assez facilement par l'acide chlorhydrique, celle qui est pauvre en ce même métal est au contraire très difficilement attaquée.

La séparation des deux silicates sera, par suite, d'autant plus nette qu'ils diffèrent plus l'un de l'autre dans la manière dont ils se comportent vis-à-vis des acides, comme c'est le cas pour la néphéline (ou la leucite, la sodalite, l'haüyne), comparée au feldspath (ou à l'augite).

Mais une roche ne se compose que rarement de deux pareils silicates, il s'y ajoute fréquemment encore d'autres minéraux, qui sont dissous par l'acide (fer, fer sulfuré, fer magnétique, fer titané, apatite) ou qui y sont insolubles (chromite ou fer chromé). Dans beaucoup de cas, on peut en tenir compte, lorsque, par exemple, le dosage de l'oxyde ferrique peut servir pour le calcul de la teneur en fer magnétique, celui de l'acide phosphorique pour la détermination de la quantité de l'apatite. Cependant, on ne peut pas toujours avoir recours à ces moyens.

Il peut encore arriver que la roche contienne plus d'un silicate décomposable ou indécomposable ; alors le calcul de l'analyse est en tout cas hypothétique.

Mais, en général, on est mieux renseigné par voie analytique sur la nature d'un mélange minéralogique contenu dans une roche, si l'on peut en séparer mécaniquement les différentes parties composant le mélange (voy. p. 14, dernier alinéa) et les analyser isolément. En pareil cas, l'examen microscopique des coupes minces est encore plus important¹.

J. — COMBINAISONS DU TITANE

Le titane se trouve en petites quantités dans beaucoup de silicates (voy. p. 394), et en outre dans différents minéraux rares ; dans l'aeschinite, le rutile, l'anatase et la brookite, il y a de l'acide titanique, avec plus ou moins d'oxyde ferrique. Les minéraux titanifères les plus importants sont le fer titané, à l'état pur le titanate ferreux, FeTiO_3 , et la titanite ou silicotitanate de calcium, CaSiTiO_3 . Ce dernier contient aussi du fer, ainsi que de l'aluminium, du manganèse et du magnésium.

1. — Fer titané ou ilménite.

Ce minéral très répandu contient du titane, du fer (sous deux degrés

¹ Relativement à la préparation et à l'examen de ces coupes, nous renverrons au récent ouvrage de A. HARKER, *Pétrographie, Introduction à l'étude des roches au moyen du microscope*, édition française, par O. CHEMIN. Ch. Béranger, Paris.

d'oxydation), en outre souvent du manganèse et du magnésium, plus rarement de petites quantités de calcium.

Les espèces pauvres en titane se dissolvent complètement dans l'acide chlorhydrique ; il reste fréquemment un peu d'acide titanique ferrifère. Celles qui sont riches en titane laissent une quantité beaucoup plus grande d'acide titanique.

Séparation du titane d'avec les autres éléments. a) *Par chauffage dans un courant d'hydrogène.* — Si l'on calcine fortement la poudre fine dans un courant d'hydrogène jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'eau, elle se transforme en une masse grise ou noire, qui se compose d'acide titanique, de fer réduit et des oxydes des autres métaux. Par chauffage avec de l'acide sulfurique dilué, ces derniers se dissolvent, tandis qu'il reste l'acide titanique. Sa couleur foncée est due à la présence d'un peu d'oxyde inférieur. On filtre, on lave complètement avec de l'eau additionnée d'un peu d'azotate d'ammonium et, dans le creuset primitivement employé, on calcine fortement au contact de l'air le précipité desséché.

Après le refroidissement, il est jaune, mais il contient encore une petite quantité d'oxyde ferrique, qui peut être éliminée par plusieurs traitements dans un courant d'hydrogène.

Dosage du titane à l'état d'acide titanique (dioxyde de titane). — L'acide titanique lavé avec de l'eau contenant de l'azotate d'ammonium est fortement calciné au contact de l'air et le poids du dioxyde de titane, TiO_2 , de couleur blanche tirant sur le jaune citron, qui reste après le refroidissement, est déterminé⁴. On procède pour ce dosage comme il a été indiqué pour l'acide silicique (voy. p. 360).

Dosage des métaux. — Il a lieu d'après les indications données à la page 321.

b) *Par désagrégation avec le pyrosulfate de potassium.* — En fondant le minéral en poudre fine avec du pyrosulfate de potassium, tous les éléments sont transformés en sulfates. On traite par l'eau froide³ et, de la solution contenant aussi peu d'acide libre que possible, on précipite le titane, pour le transformer après la filtration en dioxyde de

⁴ Lorsqu'on chauffe, il prend une coloration plus foncée. S'il conserve celle-ci après le refroidissement, il contient encore du fer et le traitement par l'hydrogène doit être répété.

³ L'eau chaude décompose en donnant lieu à la séparation de dioxyde de titane hydraté contenant du fer.

titane. Dans la solution acide, on sépare et on dose les métaux comme il a été indiqué précédemment.

Pratique de l'analyse. — Avec quatorze fois le poids de pyrosulfate de potassium, on désagrège comme il a été indiqué à la page 377, note 3 et avec de l'eau froide on dissout complètement la masse refroidie dans une grande capsule en platine, en favorisant la dissolution par une agitation continue.

La solution obtenue est neutralisée *presque* complètement par l'ammoniaque¹ et on mélange avec une solution aqueuse saturée à froid d'acide sulfurique, afin de réduire le sel ferrique². On chauffe ensuite à l'ébullition sous un verre de montre, on continue celle-ci pendant un certain temps sans interruption, en renouvelant l'eau évaporée et ajoutant de temps en temps de l'acide sulfurique, et finalement on filtre de la façon indiquée pour séparer le dioxyde de titane formé³.

Après l'avoir de nouveau presque complètement neutralisé par l'ammoniaque, on traite encore le filtratum de la même manière, on filtre le précipité qui a pu se former et on le calcine d'abord fortement au contact de l'air avec le précipité obtenu en premier lieu, on chauffe ensuite doucement dans un courant d'ammoniac (voy. p. 299, note 2^o) et finalement de nouveau au contact de l'air⁴.

Le dosage des métaux est effectué comme il est indiqué en *a*.

c) Par désagrégation avec l'acide sulfurique sous pression. — On emploie un mélange de 2 volumes d'eau et 3 volumes d'acide sulfurique concentré, on opère à 120° et l'on procède comme il est dit à la page 408. La solution obtenue est étendue avec de l'eau en même temps qu'elle est refroidie, elle est ensuite presque complètement neutralisée avec de l'ammoniaque et alors on procède comme il a été expliqué en *b*.

¹ Moins le liquide contient d'acide sulfurique libre, plus la séparation du titane est complète à l'ébullition.

² Le ferrosium n'est pas précipité à l'ébullition, contrairement à ce qui a lieu pour le ferricum.

³ Le plus souvent, une petite quantité de dioxyde de titane reste adhérente à la paroi de la capsule. On la dissout à l'ébullition avec un peu d'acide sulfurique concentré, on ajoute cette solution dans le creuset où doit ultérieurement être dosé le dioxyde de titane, on expulse par évaporation l'acide sulfurique et ce n'est qu'après que l'on calcine les précipités.

⁴ Cela est nécessaire pour expulser l'acide sulfurique qui adhère opiniâtrement au dioxyde de titane.

⁵ Parce que, lors du chauffage dans le courant d'ammoniac, il peut se former un oxyde inférieur.

Détermination des différents degrés d'oxydation du fer. — Elle peut être effectuée dans la solution chlorhydrique produite à l'abri du contact de l'air, en tenant compte de ce qui a été dit à la page 68, ou, plus commodément, après désagrégation dans le tube fermé à la lampe, de la façon décrite à la page 70, 3.

2. — Titanite.

Nous nous occupons ici du titane, du silicium, du fer, de l'aluminium, du manganèse, du calcium, et du magnésium.

Dans la marche usuelle de l'analyse des silicates, il se trouve toujours, que la désagrégation ait eu lieu par les acides ou par le carbonate sodique, une partie de l'acide titanique à côté de l'acide silicique et l'autre partie dans la solution. Il reste d'autant plus de la première que la poudre, après l'évaporation de la solution au bain-marie, a été chauffée plus fortement et qu'on l'a ensuite traitée moins longtemps par l'acide chlorhydrique.

I. *Séparation de l'acide silicique et de l'acide titanique.* — L'acide silicique contenant du dioxyde de titane, séparé, calciné et pesé comme à l'ordinaire, est mélangé avec de l'acide fluorhydrique et évaporé avec cet acide.

Afin d'éliminer l'acide sulfurique, le résidu est calciné, comme il a été indiqué plus haut dans un courant d'ammoniac, puis au contact de l'air et du poids total on déduit celui du dioxyde de titane.

S'il y a lieu de s'occuper aussi de la détermination dans l'acide silicique d'impuretés autres que le titane (voy. p. 362), on chasse l'acide sulfurique en excès, sans porter au rouge le contenu du creuset, et on traite le résidu sec non pesé avec de l'eau à une température modérée. Le sulfate de calcium et les sulfates alcalins entrent alors en dissolution. Ils sont dosés d'après les indications données précédemment. Le résidu qui reste maintenant, lequel peut renfermer, indépendamment de l'acide titanique, de l'oxyde ferrique et de l'oxyde d'aluminium, est soumis à la calcination et ensuite fondu avec quatorze fois son poids de pyrosulfate de potassium, jusqu'à ce qu'il ne reste plus de substance inattaquée.

La masse fondue est mise en digestion avec de l'eau froide, jusqu'à ce qu'il se soit produit une solution, ce que l'on accélère par des brassages répétés, et de la solution, préalablement neutralisée presque complètement avec de l'ammoniaque et additionnée d'acide sulfureux, on précipite l'acide titanique par ébullition, comme il a été expliqué

précédemment ; on filtre ensuite le précipité, on le calcine et on le pèse. Dans le filtratum, on dose le fer et l'aluminium. La quantité de l'acide silicique présent est calculée, d'une façon analogue à celle qui a été expliquée dans la note 1 de la page 362, avec le poids de l'acide silicique impur et la somme des impuretés.

II. *Séparation du titane d'avec l'aluminium, le fer, le manganèse, le calcium et le magnésium.* — Si dans le filtratum de l'acide silicique, on dose les métaux de la façon indiquée précédemment, l'acide titanique se trouve toujours finalement avec l'aluminium et le fer.

S'il n'y a que du *fer*, on peut le précipiter par l'ammoniaque et réduire dans un courant d'hydrogène l'oxyde ferrique calciné. Le produit de la réduction est mis en digestion à froid, comme il a été expliqué dans l'exemple 1, avec de l'acide chlorhydrique, le chlorure ferreux dissous est filtré et le résidu lavé et calciné. Le dioxyde de titane restant est pesé et avec la différence on calcule le poids de l'oxyde ferrique. Mais s'il y a de l'*aluminium* ou les *deux* éléments, il faut précipiter par l'ammoniaque la solution oxydée et fondre le produit de la calcination, comme on l'a expliqué plus haut, avec du pyrosulfate de potassium. On doit alors séparer l'acide titanique par ébullition et doser le fer et l'aluminium dans le filtratum.

3. — Dosage de l'acide titanique dans un silicate.

S'il s'agit *uniquement* de déterminer la teneur en acide titanique d'un silicate, on désagrège ce dernier avec de l'acide fluorhydrique et de l'acide sulfurique, mais on n'évapore *pas complètement* l'excès d'acide sulfurique¹. Lorsqu'on a, comme il a été indiqué à la page 367, alinéa 3, fait entrer en dissolution avec de l'acide chlorhydrique le résidu qui a pu rester, on réduit par ébullition avec de l'acide sulfureux le sel ferrique qui peut être présent, on étend avec beaucoup d'eau la solution contenue dans la capsule en platine, on neutralise le liquide presque complètement avec de l'ammoniaque et l'on procède alors comme il a été indiqué en *b*, dans le premier exemple².

K. — CASSITÉRITE

Le bioxyde d'étain, qui se rencontre dans la nature à l'état de cassi-

¹ Autrement, il resterait de l'acide titanique insoluble dans l'eau.

² On peut doser de très petites quantités de titane par voie colorimétrique, d'après l'intensité de la coloration jaune, produite dans une solution sulfurique par le peroxyde d'hydrogène. Nous ne pouvons ici que renvoyer à cette méthode.

térite, n'est attaqué ni par les acides, ni par fusion avec le carbonate de sodium ou le pyrosulfate de potassium. La cassitérite est presque toujours mélangée avec du bioxyde de silicium et de l'oxyde ferrique.

On emploie pour l'analyse deux méthodes différentes :

a) *Désagrégation par le carbonate de sodium et le soufre.* — On chauffe la poudre aussi fine que possible au rouge modéré, dans un creuset de porcelaine couvert, avec 5 parties de carbonate de sodium anhydre et 5 parties de soufre (voy. p. 238). En chauffant la masse fondue avec de l'eau, du sulfostannate de sodium entre en dissolution, tandis qu'il reste du sulfure ferreux. On précipite l'étain sous forme de sulfure stannique et on le dose à l'état de bioxyde.

L'acide silicique se trouve dans le filtratum du sulfure stannique et il est séparé par évaporation.

Le sulfure ferreux est dissous dans l'acide chlorhydrique; après oxydation par l'acide azotique, il est précipité par l'ammoniaque à l'état d'hydroxyde ferrique et pesé sous forme d'oxyde ferrique.

b) *Réduction par l'hydrogène.* — On place la poudre dans une petite nacelle en porcelaine pesée et on introduit le tout dans un tube de même matière; on fait ensuite passer dans ce dernier un courant d'hydrogène, puis on le chauffe au rouge intense, que l'on maintient tant qu'il se forme de l'eau. Le bioxyde d'étain et l'oxyde ferrique sont ainsi réduits en métaux. On laisse refroidir dans le courant du gaz et l'on pèse la nacelle avec son contenu.

Le résidu refroidi est traité par l'acide chlorhydrique, qui souvent laisse indissous du bioxyde de silicium et de la substance non décomposée. Ces matières doivent être séparées par filtration et calcinées dans la nacelle dont on s'est déjà servi, après quoi on recommence le chauffage dans le courant d'hydrogène et le traitement par l'acide dont il vient d'être question.

Si le poids reste constant, on calcule avec lui la quantité du dioxyde de silicium présent, autrement il faut réduire et dissoudre jusqu'à ce qu'il en soit ainsi.

Les solutions réunies sont traitées par l'ammoniaque et le sulfure d'ammonium, le sulfure ferreux est séparé du sulfostannate et on procède d'après les indications données en a.

L. — ALUMINE ET ALUMINATES

A ce groupe appartiennent le corindon, le rubis, le saphir, qui sont formés d'oxyde d'aluminium pur (avec un peu d'oxyde ferrique et

de dioxyde de silicium). L'émeri (variétés impures du corindon grenu), qui souvent, indépendamment des substances nommées, contient aussi du chrome, le spinelle (aluminat de magnésium avec un peu de chrome et de fer) et le pléonaste, qui renferme plus de fer (dans certaines circonstances sous la forme des deux degrés d'oxydation), font aussi partie de ce groupe.

Tous ces minéraux ne sont pas attaqués par les acides et, à cause de leur grande dureté, ils doivent être pulvérisés avec le plus grand soin au mortier d'acier, après quoi on élimine par l'acide chlorhydrique le fer provenant du mortier, qui a pu se mêler à la poudre.

La désagrégation est effectuée au moyen du *pyrosulfate de potassium* (voy. p. 377, note 3). La masse fondue est dissoute avec de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique ; s'il reste un résidu, on le filtre, on le calcine et on le pèse. Il se compose de dioxyde de silicium (il doit alors se volatiliser par traitement avec de l'acide fluorhydrique), ou d'une certaine quantité de minéral non décomposé (alors son poids ne doit pas changer sous l'influence de ce traitement), ou enfin d'un mélange des deux : on détermine alors la différence de poids et dans les deux derniers cas on désagrège encore le résidu.

Dans la dissolution, se trouvent les autres corps, qui sont séparés d'après les méthodes indiquées. (A cause de la grande quantité de sulfate de potassium, l'hydroxyde d'aluminium doit toujours être précipité deux fois ; voy. p. 371, note 1.)

Les combinaisons peuvent aussi être décomposées par chauffage à 210° avec de l'acide sulfurique concentré (3 vol. H_2SO_4 et 2 vol. H_2O) dans un tube fermé à la lampe. On se sert de ce procédé pour la détermination des degrés d'oxydation du fer, mais non pour celle des autres corps, parce que les éléments du verre entrent toujours en dissolution.

M. — COMBINAISONS DU CHROME

I. — Généralités.

Les méthodes d'analyse diffèrent suivant que l'on a affaire à des combinaisons chromiques, comme l'alun de chrome et le fer chromé ou chromite, ou à des chromates naturels ou artificiels, comme la crocoïse (plomb rouge) ou le jaune de chrome ou les chromates alcalins.

A. — COMBINAISONS CHROMIQUES

I. — Dosage pondéral du chrome.

Combinaisons solubles dans l'eau.

Dosage du chrome sous forme d'oxyde chromique. — La solution aqueuse est chauffée à l'ébullition dans une capsule en porcelaine ou en platine¹ et le chrome est séparé par l'ammoniaque, comme il a été indiqué pour l'aluminium à la page 297. Après addition d'un peu de sulfure d'ammonium², on filtre, on lave avec soin à l'eau bouillante³ et l'on dessèche le précipité.

Il est calciné à l'air avec le filtre d'abord avec beaucoup de précaution⁴, ensuite fortement et l'oxyde chromique vert ainsi obtenu (Cr^2O^3) est pesé dans le creuset couvert.

Cette méthode ne conduit pas au but, s'il y a des métaux alcalins, le potassium, par exemple, dans la dissolution, ce qui est le cas avec l'alun de chrome $\text{KCr}(\text{SO}^4)^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. Alors le précipité contient toujours de l'alcali sous forme de chromite, qui ne peut pas être éliminé par lavage et se transforme lors de la calcination en chromate alcalin⁵.

Dans ce cas, on oxyde la solution par l'ammoniaque et le peroxyde d'hydrogène, et l'on précipite la solution du chromate formé par l'azotate mercurieux, comme il est indiqué en B, a.

Combinaisons chromiques insolubles dans l'eau. — Le mieux est de les transformer en chromates par une fusion oxydante et de doser ensuite le chrome d'après les indications données en B.

II. — Dosage volumétrique du chrome.

On procède d'après les indications données à la page 85.

B. — CHROMATES

I. — Dosage pondéral du chrome.

Combinaisons solubles dans l'eau. — Il s'agit surtout ici des diffé-

¹ Le verre peut être fortement attaqué par une longue ébullition de la solution, qui est nécessaire dans ce cas.

² Par suite de la solubilité de l'hydroxyde chromique dans l'ammoniaque, on fait bien d'ajouter un peu de sulfure d'ammonium.

³ Le précipité retient opiniâtrement d'autres substances.

⁴ A une certaine température, la masse devient incandescente et il se produit facilement une décrépitation.

⁵ La manière de procéder pour son élimination est expliquée à la page 404.

rents chromates normaux et acides du sodium, du potassium et de l'ammonium.

a) *Précipitation du chrome sous forme de chromate mercurieux et son dosage à l'état d'oxyde chromique.* — Au liquide aqueux, éventuellement neutralisé par l'ammoniaque et placé sur le bain-marie bouillant, on ajoute une solution fraîchement préparée¹ d'azotate mercurieux pur², tant qu'il se forme un précipité de chromate mercurieux, qui au début se dépose mal, mais dont le dépôt se fait bien vers la fin de la précipitation. Maintenant, on ajoute un peu d'oxyde mercurique³ pur en suspension dans l'eau, on chauffe encore dix minutes, on retire la capsule du bain-marie, on laisse refroidir et on filtre. Le précipité est lavé avec de l'eau additionnée d'azotate mercurieux, il est desséché et calciné dans le creuset de platine⁴ et il est ainsi transformé en oxyde chromique⁵.

b) *Réduction en sel chromique, précipitation par l'ammoniaque et dosage sous forme d'oxyde chromique.* — La solution du chromate contenue dans une capsule en porcelaine est sursaturée par l'acide chlorhydrique. On chauffe à l'ébullition et on ajoute, pour hâter la réduction, un peu d'alcool⁶. Dès que l'odeur d'aldéhyde a disparu, on précipite le chrome par l'ammoniaque de la solution du sel de chrome formé, en procédant comme il a été dit précédemment et on transforme en oxyde chromique dans le creuset de platine.

Dans le cas de la présence d'alcalis fixes, on chauffe le contenu du creuset avec une très petite quantité d'eau. Si celle-ci se colore en jaune, c'est l'indice de la présence d'un chromate alcalin, qui n'est

¹ De l'azotate mercurieux pulvérisé est humecté avec une ou deux gouttes d'acide azotique étendu et dissous dans de l'eau à environ 60°, de façon à produire une solution concentrée.

² On fait recristalliser le sel dans une solution préparée avec de l'eau à 60°, additionnée d'un peu d'acide azotique (à 1,2 de densité), en renouvelant l'opération autant de fois qu'il est nécessaire pour que 2 à 3 grammes du sel calciné dans le creuset de platine ne laissent pas de résidu.

³ Préparé en précipitant par l'hydrate de potassium pur une solution d'azotate mercurieux pur oxydée par l'acide azotique et lavant avec de l'eau pure. Environ 3 grammes de l'oxyde, calcinés dans le creuset de platine ne doivent pas laisser de résidu.

⁴ Sous une hotte tirant bien, à cause des vapeurs mercurielles qui se dégagent.

⁵ Calciné, le chromate d'ammonium se transforme directement en oxyde chromique.

⁶ On peut aussi effectuer la réduction au moyen de l'hydrogène sulfuré et procéder ensuite à la précipitation du chrome, sans s'occuper du soufre séparé. (L'hydrate chromique doit alors être calciné dans un creuset de porcelaine.) L'acide sulfureux est moins convenable parce que, en présence d'acide sulfurique, la précipitation de l'hydrate chromique se produit facilement d'une façon incomplète.

pas filtré, mais est transformé dans le creuset avec un peu d'azotate mercureux.

On évapore d'abord au bain-marie, ensuite on calcine et on répète le traitement par l'eau. S'il ne se produit plus de coloration jaune, on filtre sur un tout petit filtre, en laissant autant que possible l'oxyde chromique dans le creuset, et on lave à l'eau bouillante, jusqu'à ce que le filtratum, chauffé sur la lame de platine, ne laisse plus de résidu.

Le filtre avec son contenu encore humide est retourné dans le creuset, il est brûlé dans cet état et le résidu est calciné et pesé, comme il a été indiqué.

Chromates insolubles dans l'eau. — On les désagrège avec un carbonate alcalin et on lessive avec de l'eau. Le résidu indissous est séparé par filtration et dans le filtratum le chrome est dosé comme il a été indiqué.

Suivant la nature du métal combiné à l'acide chromique, on peut aussi se servir d'autres méthodes de séparation (voy. Exemple 2.)

II. — Dosage volumétrique du chrome dans les chromates.

On peut employer la méthode par le sulfate ferreux (voy. p. 85) ou la méthode iodométrique (voy. p. 91, 95, 97).

II. — EXEMPLES

1. — Fer chromé ou chromite.

Ce minéral, qui constitue la matière première pour la préparation des combinaisons du chrome, est une combinaison de différents oxydes RO et R²O³, dans laquelle RO = FeO et MnO, R²O³ = Cr²O³, Fe²O³ et Al²O³. On doit en outre tenir compte de CaO, MgO et SiO².

Marche de l'analyse. — Le fer chromé doit être employé pour l'analyse après avoir été réduit en une poudre extrêmement fine et lévigné (voy. p. 15).

a) *Désagrégation avec un carbonate alcalin et un azotate alcalin.* — Le minéral est désagrégé avec un mélange de carbonate et d'azotate de potassium ou de sodium, c'est-à-dire qu'il est transformé en chromate alcalin et en les oxydes des autres métaux.

On épuise la masse avec de l'eau; les oxydes du fer, du manganèse, de l'aluminium, du calcium et du magnésium restent indissous, tandis que le chromate alcalin entre en dissolution.

Mais, dans la solution, il se trouve aussi de l'aluminate et du silicate

alcalin. En y faisant passer un courant d'acide carbonique et la faisant bouillir avec du chlorure d'ammonium, on sépare de l'hydroxyde d'aluminium et du dioxyde de silicium hydraté. Ces corps sont filtrés, calcinés, pesés et traités par l'acide fluorhydrique.

Le filtratum contenant l'acide chromique est précipité par l'azotate mercurieux ou — après réduction — par l'ammoniaque et le chrome est pesé sous forme d'oxyde chromique.

Les oxydes restant après l'épuisement par l'eau sont dissous dans l'acide chlorhydrique et la séparation du fer, du manganèse, du calcium et du magnésium est effectuée comme il a été expliqué à propos du fer spathique (voy. p. 320).

b) *Désagrégation combinée avec le pyrosulfate de potassium et le carbonate et l'azotate de potassium ou de sodium.* — On désagrège avec le pyrosulfate de potassium. On obtient ainsi un résidu seulement peu soluble dans l'eau, qui est refondue avec un carbonate et un azotate alcalin et traité, d'après a.

c) *Désagrégation avec l'acide sulfurique sous pression.* — On chauffe avec de l'acide sulfurique sous pression, on rend la solution alcaline, on l'oxyde au moyen d'eau bromée et on procède maintenant comme en a.

Méthode a.

Désagrégation. — La substance est mêlée intimement avec 6-10 fois son poids d'un mélange formé de 2 parties de carbonate de sodium et de 1 partie d'azotate de potassium et elle est chauffée avec les plus grandes précautions à une température graduellement croissante. Lorsque le bouillonnement de la masse s'est calmé, on élève peu à peu la température jusqu'au rouge clair, que l'on maintient jusqu'à ce que le contenu du creuset soit en fusion tranquille.

Lixiviation. — La masse fondue refroidie est maintenant traitée par l'eau chaude (avec addition d'un peu d'alcool, s'il y a du manganèse); après délitescence complète de la masse, le résidu insoluble, composé d'oxyde ferrique, de bioxyde de manganèse, d'oxyde de magnésium, d'oxyde de calcium et d'une partie de l'oxyde d'aluminium, est séparé par filtration, puis il est lavé à l'eau chaude et dissous dans l'acide chlorhydrique bouillant.

Si alors il reste un résidu du minéral, on le fond encore et avec le produit de la fusion on procède comme il vient d'être dit.

*Séparation de l'acide chromique d'avec l'aluminium
et l'acide silicique.*

Dosage de l'aluminium et du silicium. — Outre le carbonate et l'azotate en excès, le liquide alcalin contient des chromates, aluminates et silicates. On les décompose en faisant passer pendant longtemps, dans la solution froide, pas trop concentrée, un courant d'acide carbonique, on filtre pour isoler le mélange d'acide silicique et d'hydroxyde d'aluminium qui s'est séparé, on neutralise le filtratum presque complètement par l'acide chlorhydrique, de façon qu'il reste encore une très faible réaction alcaline. Maintenant, on ajoute du chlorure d'ammonium (voy. p. 384, note 2), avec lequel on chauffe au bain-marie en poussant l'évaporation assez loin, mais non jusqu'à siccité et sur le filtre déjà employé on filtre le nouveau précipité¹. Le précipité est calciné, pesé et traité par l'acide fluorhydrique. La différence de poids fait connaître la teneur en oxyde d'aluminium ou en dioxyde de silicium.

Dosage du fer, du manganèse, de l'aluminium, du calcium et du magnésium. — On procède avec la solution chlorhydrique d'après les indications données à la page 376².

Dosage du chrome sous forme d'oxyde chromique.

a) *Par réduction et précipitation au moyen de l'ammoniaque.* — La solution jaune est portée à un volume déterminé (à cause de sa grande teneur en acide chromique — le fer chromé contient environ 50-60 p. 100 d'oxyde chromique) et le chrome est dosé dans une partie aliquote. Dans ce but, on sursature par l'acide chlorhydrique la solution contenue dans une capsule de porcelaine et l'on procède d'après les indications données précédemment en B, b.

b) *Précipitation par l'azotate mercurieux.* — Une partie aliquote de la solution est neutralisée avec précaution dans une capsule en porcelaine avec de l'acide azotique étendu, l'acide carbonique est expulsé par chauffage sur le bain-marie et on opère ensuite d'après B, a.

¹ Comme l'hydroxyde d'aluminium peut contenir encore un peu d'acide chromique, on l'humecte sur le filtre, après le lavage, avec de l'ammoniaque et on lave de nouveau à l'eau chaude. Le filtratum est évaporé à siccité et le résidu traité par l'eau; il reste alors un peu d'hydroxyde d'aluminium qui était entré en dissolution (et que l'on filtre), tandis que dans la solution, que l'on ajoute à la solution principale, se trouve du chromate d'ammonium.

² Le creuset est fortement attaqué pendant la désagrégation. Relativement à l'élimination du platine, voyez la page 336, alinéa 2.

Méthode b.

Désagrégation. — On mélange le minéral finement pulvérisé avec 10-20 fois son poids de pyrosulfate de potassium (d'après la page 377, note 3) dans un grand creuset de platine, on chauffe très doucement — afin d'éviter que le bouillonnement intense qui se produit n'occasionne des pertes — et l'on continue ainsi jusqu'à ce que dans la masse fondue on ne puisse plus distinguer de substance non désagrégée. Mais, pour empêcher la décomposition des sulfates formés (voy. p. 377), la température ne doit pas être élevée trop haut. Maintenant, on calcine plus fortement, afin de chasser l'acide sulfurique libre, en continuant jusqu'à ce que le sulfate ferrique produit commence juste à se décomposer, et l'on fond ensuite la masse refroidie dans le même creuset avec le double de son poids d'un mélange de 2 parties de carbonate de sodium et 1 partie d'azotate de potassium¹, comme cela a été dit dans la description de la méthode *a*.

Le produit de la fusion est ensuite traité d'après les indications données en A. A cause de la présence des sulfates, on ne précipite pas le chrome avec l'azotate mercurieux, mais après réduction, au moyen de l'ammoniaque.

Méthode c.

Désagrégation par l'acide sulfurique sous pression. — Pour effectuer la décomposition, on chauffe environ 1 gramme de la substance, pendant trois ou quatre heures à 260-270°, avec un mélange de 4 volumes d'acide sulfurique concentré et 3 volumes d'eau². La décomposition achevée, on fait couler le liquide dans 300 centimètres cubes d'eau environ, on lave le tube avec de l'eau et on filtre l'acide silicique séparé (qui provient en partie du verre et qui par suite doit être rejeté). Le filtratum contenu dans une capsule en porcelaine est mélangé avec

¹ Le mélange n'est que déversé sur la masse fondue et ensuite chauffé lentement latéralement (voy. p. 364, alinéa 2).

² Le tube, pourvu à une des extrémités d'un renflement hémisphérique (sans diminution de l'épaisseur de la paroi), est un peu rétréci à une distance d'environ 30 centimètres de ce renflement; on y introduit d'abord 1 centimètre cube environ d'eau, puis le minéral, et enfin l'acide destiné à produire la décomposition et ensuite dans le point déjà rétréci précédemment on le ferme à la lampe en augmentant d'abord l'épaisseur de la paroi et tirant finalement le verre en un tube capillaire à parois épaisses. En agitant le tube refroidi tenu un peu obliquement — en prenant la précaution qu'il ne soit rien projeté dans le tube capillaire — on en mélange bien le contenu et maintenant on le porte en position presque horizontale dans le dispositif où il doit être chauffé, duquel il ne doit être retiré qu'après refroidissement complet. Si après le premier chauffage tout n'est pas désagrégé, il faut recommencer l'opération.

une solution concentrée d'hydroxyde de sodium pur¹, il est ensuite additionné d'eau bromée, sans qu'il y ait lieu de se préoccuper du précipité qui se sépare² et le tout est chauffé au bain-marie. Après avoir ajouté un peu d'alcool, dans le cas de la présence de manganèse, on filtre le précipité et on le lave à l'eau bouillante. Le filtratum jaune est mis de côté, le précipité est redissous dans l'acide chlorhydrique et on recommence la précipitation par l'oxyde de sodium, ainsi que l'oxydation par le brome. On répète cette série d'opérations, jusqu'à ce que le filtratum alcalin s'écoule incolore.

Les liquides filtrés réunis sont traités d'après *a*, en vue de la séparation de l'hydroxyde d'aluminium et, après filtration de ce dernier, une partie aliquote de la solution préalablement réduite, est précipitée par l'ammoniaque³. Les autres oxydes métalliques sont dissous dans l'acide chlorhydrique et séparés comme il a été indiqué.

2. — Acide chromique, plomb, cuivre.

Ces éléments se trouvent dans la crocoïse ou plomb rouge (PbCrO_3), dans la mélanochroïte (PbCr_2O_3) et la vauquelinite ($\text{Pb}^2\text{CuCr}_2\text{O}_3$), ainsi que dans un grand nombre de combinaisons du chrome préparées artificiellement.

Séparation du plomb d'avec le chrome. — La poudre fine lévignée (de 0,5 à 1 gramme environ) est décomposée par l'acide chlorhydrique fumant, l'excès de ce dernier est volatilisé et le contenu refroidi de la capsule est mélangé avec de l'alcool à 95 p. 100, afin de séparer complètement le chlorure de plomb. Après un long repos, ce dernier est filtré et ensuite traité d'après la page 249⁴.

Du filtratum⁵, on chasse l'alcool, afin de précipiter le chrome par l'ammoniaque et le doser sous forme d'oxyde chromique.

Séparation du cuivre d'avec le chrome. — Elle a lieu dans le filtratum du chlorure de plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré, d'après

¹ Il doit avoir été préparé avec du sodium.

² Le liquide surnageant le précipité doit toujours rester alcalin.

³ A cause de la présence du bromure de potassium et de l'acide sulfurique, on ne peut pas précipiter par l'acide sulfureux. Si l'on acidifie la solution avec de l'acide chlorhydrique, du brome devient libre; on ajoute ensuite de l'alcool.

⁴ Avec les chromates de plomb préparés artificiellement; le chlorure de plomb contient des corps étrangers (sulfate de baryum, argile, etc.), qui en sont séparés d'après les indications données dans le Chapitre VI.

⁵ Il est convenable de l'essayer d'abord pour plomb en y ajoutant un peu d'acide sulfurique; s'il se sépare du sulfate de plomb, il faut le filtrer.

la page 222. Dans la solution, on précipite le chrome au moyen de l'ammoniaque, sans chasser l'hydrogène sulfuré.

Dosage volumétrique du chrome. — Il est effectué par distillation de la substance avec de l'acide chlorhydrique d'après la page 96 (3, a).

N. — COMBINAISONS DU MOLYBDÈNE

On peut avoir à analyser, en première ligne, les molybdates préparés artificiellement, surtout le paramolybdate d'ammonium $(\text{AzH}^4)^6\text{Mo}^7\text{O}^{24} + 4\text{H}^2\text{O}$, qui est employé pour le dosage de l'acide phosphorique (voy. p. 328, note 3) et quelques molybdates alcalins, qui sont presque tous solubles dans l'eau, en outre la wulfénite (mélénose ou plomb jaune), PbMoO^4 .

Généralités.

Dosage du molybdène dans les molybdates solubles dans l'eau.

Pour déterminer la teneur en molybdène dans le *molybdate d'ammonium*, on chauffe ce dernier avec précaution au contact de l'air. Il se forme d'abord, en même temps que l'ammoniaque se dégage, un produit de réaction de couleur foncée, qui contient de l'azotate de molybdène et des oxydes inférieurs, mais qui, si l'on continue de chauffer avec précaution, se transforme en trioxyde de molybdène. Mais il ne faut pas chauffer trop fortement, parce que le trioxyde sublime à haute température en paillettes nacrées et peut finalement se volatiliser entièrement.

Le trioxyde de molybdène, MoO_3 , qui offre une coloration foncée à chaud et jaune très pâle après le refroidissement, est pesé dans le creuset couvert.

Pour doser le molybdène dans les *molybdates du potassium et du sodium*, on peut employer plusieurs méthodes :

1. *Précipitation du molybdène sous forme de sulfure au moyen de l'hydrogène sulfuré sous pression et dosage à l'état de trioxyde.* — On met la solution faiblement chlorhydrique ou sulfurique dans un flacon à pression, on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, on ajoute de l'eau d'hydrogène sulfuré saturée et l'on procède comme il a été indiqué pour l'arsenic à la page 271.

Transformation du sulfure de molybdène en trioxyde de molybdène.

¹ Le sulfure de molybdène, MoS_2 , qui se rencontre dans la nature, la molybdénite, se transforme en trioxyde de molybdène, si on le chauffe avec précaution.

a) *Avec emploi d'un filtre en papier.* — On porte le précipité sur le filtre aussi complètement que possible et on le lave d'abord avec de l'eau contenant un peu d'acide sulfurique et ensuite avec de l'eau additionnée d'un peu d'alcool, et on continue le lavage jusqu'à disparition de la réaction de l'acide sulfurique. Le filtre encore humide est mis dans un creuset de porcelaine pesé et y est desséché à 100°.

Maintenant, le creuset est recouvert d'un verre de montre et chauffé avec précaution, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz hydrocarbonés¹. On enlève ensuite le verre de montre, après quoi on élimine d'abord, en le brûlant à une température aussi basse que possible, le charbon adhérent à la paroi du creuset et, élevant peu à peu la température, on transforme ensuite tout le sulfure en trioxyde de couleur jaunâtre ; la transformation est terminée, lorsqu'il ne se dégage plus de bioxyde de soufre. Le trioxyde de molybdène refroidi est pesé².

Ce qui du précipité est resté dans le flacon et sur le tube adducteur de l'hydrogène sulfuré est oxydé par chauffage au bain-marie avec quelques gouttes d'acide azotique fumant, la solution est versée dans un petit creuset de porcelaine pesé, le flacon et le tube sont lavés, l'eau de lavage étant reçue dans la capsule, où le tout est évaporé. Après une légère calcination, le résidu est également pesé.

b) *Avec emploi d'un creuset de Gooch.* — Lors de la filtration, on n'aspire que modérément, de façon à ne pas tasser trop fortement le sulfure, on opère comme il est indiqué en *a*, mais on supprime le lavage à l'alcool. On dessèche d'abord au bain d'air et on chauffe ensuite avec beaucoup de précaution sous un verre de montre, jusqu'à expulsion de la majeure partie du bioxyde de soufre en excès³. Ce n'est qu'ensuite qu'on ôte le verre de montre, on chauffe alors plus fortement et, tournant le creuset de temps en temps, on met toujours en contact de nouvelles parties de son contenu avec les points les plus chauds. La pesée a lieu comme il a été indiqué⁴.

¹ Il se forme en même temps du bisulfure de molybdène.

² Si l'on ne parvient pas à brûler le charbon du filtre, on dissout le résidu dans l'ammoniaque, on sépare par filtration le charbon non incinéré, on évapore le filtratum à siccité, on calcine doucement le résidu jusqu'à ce que toute l'ammoniaque soit dégagée et qu'il soit uniformément coloré en jaune, et enfin on pèse le trioxyde de molybdène dans le creuset couvert.

³ S'il reste un résidu dans le flacon à pression, on le traite comme il a été indiqué et on l'évapore dans le creuset plat (B, fig. 1, p. 33) destiné à recevoir le creuset de Gooch, avant de chauffer la masse principale.

⁴ La méthode *a* est plus commode à appliquer que la méthode décrite en *b*, parce que le grillage du sulfure réussit mieux.

2. *Précipitation du molybdène de la solution sulfoammoniacale sous forme de sulfure et son dosage à l'état de trioxyde.* — On mélange la solution du molybdate alcalin avec du polysulfure d'ammonium, on met en digestion sur le bain-marie maintenu en ébullition, on précipite le sulfure comme il a été dit pour l'étain à la page 239 et on le transforme en trioxyde de molybdène, d'après les indications déjà données précédemment.

Dosage du molybdène dans les molybdates insolubles dans l'eau.

Les molybdates, dont les métaux ne sont pas précipitables en solution acide par l'hydrogène sulfuré, sont dissous dans un acide convenablement choisi et le molybdène est précipité sous pression par l'hydrogène sulfuré comme il a été indiqué.

Si le métal forme un sulfure insoluble dans le sulfure d'ammonium, on transforme le molybdène en le sulfosel et on le précipite de la façon décrite.

D'autres molybdates métalliques peuvent être désagrégés par fusion avec un carbonate alcalin. Dans la solution du molybdate alcalin obtenu, on précipite le molybdène d'après une des méthodes indiquées.

Dosage volumétrique du molybdène. — Par le permanganate, voyez page 74, par voie iodométrique, voyez page 99.

S'il s'agit du dosage des métaux alcalins, on emploie la méthode I, a¹, celui d'autres métaux se déduit des indications déjà données.

Acide molybdique et plomb.

La wulfénite ou plomb jaune est du molybdate de plomb normal, PbMoO_3 .

Séparation du molybdène d'avec le plomb. — Le minéral finement pulvérisé (environ 1/2 gr.) est dissous avec de l'acide azotique dilué, la solution est étendue, presque neutralisée avec de l'ammoniaque, puis précipitée par le polysulfure d'ammonium et soumise à une digestion prolongée sur le bain-marie. Le molybdène entre alors en solution sous forme de sulfomolybdate d'ammonium, tandis que le sulfure de plomb reste.

Ce dernier est filtré et transformé en sulfate d'après la page 250, le

¹ Le trioxyde de molybdène peut aussi être précipité dans les molybdates alcalins par l'azotate mercurieux, d'après les règles indiquées pour le chrome à la page 404, a, ou par l'acétate de plomb, comme il a été dit à la page 337 pour l'acide phosphorique, et séparé des alcalis. Pour le dosage de ces derniers, on doit alors éliminer par l'hydrogène sulfuré le métal en excès.

molybdène est précipité de la dissolution sous forme de sulfure et transformé en trioxyde comme il a été expliqué.

O. — COMBINAISONS DU TUNGSTÈNE

Nous parlerons ici de l'analyse des combinaisons naturelles du tungstène les plus importantes : la scheelite et le wolfram. La scheelite est du tungstane de calcium, CaTuO_4 , et le wolfram un mélange isomorphe de tungstate ferreux et de tungstate manganéux, $m \text{FeTuO}_4 + n \text{MnTuO}_4$.

A. — Généralités.

Les tungstates de l'ammonium et des métaux alcalins sont presque tous solubles dans l'eau.

Les *tungstates d'ammonium* peuvent, par un chauffage d'abord modéré et ensuite intense, être transformés en trioxyde de tungstène jaune, qui est pesé dans le creuset couvert.

Des *tungstates alcalins*, le tungstène peut être séparé par évaporation avec des acides, exactement comme il a été décrit pour les silicates¹. Seulement, il ne faut pas oublier que l'hydrate est très soluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Si, par conséquent, on emploie cet acide pour la séparation, on doit, lors de la reprise du résidu, toujours se servir d'acide dilué, ou bien avant la filtration étendre fortement avec de l'eau.

L'hydrate séparé est lavé avec de l'eau faiblement acidifiée et le filtre n'est pas complètement desséché. Les particules qui ont pu rester adhérentes à la capsule sont dissoutes avec de l'ammoniaque chaude, la solution étant versée dans un creuset en porcelaine pesé, dont le contenu est évaporé et calciné. On ajoute ensuite le filtre avec son contenu, on incinère d'abord à une basse température, on calcine ensuite fortement et on pèse comme il a été dit.

Les *tungstates non décomposables par les acides* sont désagrégés par le carbonate de sodium et de potassium, les carbonates métalliques ou les oxydes sont filtrés et le filtratum alcalin est décomposé par un acide.

Le tungstène peut aussi être précipité par l'azotate mercureux sous forme de tungstate mercureux² et transformé en trioxyde par une forte

¹ Les métatungstates, qui ne sont pas précipitables par les acides sont transformés, par une addition d'alcali, avant la décomposition, en tungstates ordinaires.

² Voyez *Chromc*, p. 404, a.

calcination. Pour la séparation des métaux alcalins, en vue de leur dosage, on peut aussi avoir recours à la précipitation par l'acétate de plomb¹.

B. — *Exemples.*

1. — **Tungstate de calcium, scheelite, CaTuO_4 .**

Le minéral est réduit en une poudre extrêmement fine et 1 gramme environ est décomposé par évaporations répétées avec de l'acide azotique étendu, la masse étant brassée fortement.

Le trioxyde de tungstène hydraté est filtré comme il a été dit et transformé en trioxyde.

Le filtratum azotique est sursaturé par l'ammoniaque, le calcium précipité à l'état d'oxalate et pesé sous forme d'oxyde.

2. — **Wolfram, tungstate ferro-manganeux.**

Comme le minéral n'est qu'assez difficilement décomposé par les acides, on désagrège 1 gramme environ de la poudre très fine avec quatre fois son poids de carbonate de potassium et de sodium, en procédant comme il a été indiqué à la page 364.

La masse fondue refroidie est mise en digestion dans de l'eau et y est laissée jusqu'à délitescence complète, le mélange est chauffé avec quelques gouttes d'alcool, afin de réduire l'acide manganique qui a pu se former, après quoi les oxydes sont filtrés et lavés.

On les dissout dans l'acide chlorhydrique et l'on sépare le fer et le manganèse d'après les règles données à la page 322.

De la solution alcaline, on sépare le tungstène comme il a été expliqué, pour le peser ensuite sous forme de trioxyde de tungstène.

Séparation du trioxyde de tungstène d'avec le dioxyde de silicium.
— Le minéral contient souvent un peu de silicium, qui, lorsqu'on se sert de la méthode de travail décrite, se trouve sous forme de dioxyde de silicium, à côté du trioxyde de tungstène et qui a été pesé avec lui.

Pour le doser, une partie pesée du mélange, aussi grande que possible, est chauffée dans un creuset de Rose sans glaçure, d'abord doucement, puis très fortement dans un courant de gaz chlorhydrique pur et sec (voy. p. 276, note 1). Le trioxyde de tungstène se volatilise sous forme de chlorure acide et le dioxyde de silicium qui reste est pesé après une courte calcination à l'air.

¹ Voyez Acide phosphorique p. 337.

La différence fait connaître la teneur réelle en trioxyde de tungstène¹.

P. — COMBINAISONS DU VANADIUM

Les vanadates alcalins normaux et acides sont solubles dans l'eau, le plus difficilement soluble est le vanadate d'ammonium, AzH^4VO^3 , qui se rencontre dans le commerce.

Dosage du vanadium.

A. *Méthodes pondérales.* — Pour doser le vanadium dans le vanadate d'ammonium, on chauffe ce dernier très doucement jusqu'à expulsion de l'ammoniaque. On augmente ensuite la température, sans aller jusqu'à la fusion de la masse, jusqu'à ce que le produit, de couleur sombre, par suite de la formation d'oxydes inférieurs et de combinaisons azotées, soit devenu jaune de rouille et on fait ensuite fondre la masse — en travaillant pendant toute la durée de l'opération au milieu d'un courant d'air vif.

Le pentoxyde de vanadium, V^2O^5 , offrant après refroidissement une coloration noir brun et une structure cristalline rayonnée, est enfin pesé.

On peut, des *vanadates des métaux alcalins*, séparer le vanadium par l'azotate mercureux, d'après les règles données à la page 404, laver le précipité comme il est indiqué à cette page et le transformer en pentoxyde de vanadium par un grillage très intense.

L'acétate de plomb peut aussi être employé pour la séparation (voy. p. 337). Le vanadate de plomb obtenu doit alors, pour le dosage du vanadium, être d'abord décomposé d'après les indications données dans l'exemple.

C'est pour cela que la dernière méthode n'est pour ainsi dire employée que pour le dosage des métaux alcalins combinés avec l'acide, opération pour laquelle on procède d'après les indications données à la page 338. Le filtratum de la précipitation par l'azotate de mercure peut naturellement être aussi employé dans ce but.

Les *vanadates métalliques insolubles dans l'eau* sont décomposés par l'hydrogène sulfuré, afin de séparer les sulfures métalliques insolubles dans les acides, après quoi on dose le vanadium dans le filtratum réduit, comme dans l'exemple mentionné; on peut aussi désagréger par

¹ Il n'y a pas lieu de s'occuper ici de petites quantités d'autres impuretés, comme SnO^2 , Nb^2O^5 et corps analogues.

le carbonate de potassium et de sodium et doser le vanadium dans le filtratum alcalin comme il a été indiqué plus haut.

B. *Dosage volumétrique du vanadium.* — Avec le permanganate de potassium, d'après la page 73, ou par voie iodométrique d'après la page 97.

Acide vanadique, plomb, chlore.

Ces éléments se trouvent dans la vanadinite, dont la composition correspond à celle de l'apatite. Souvent aussi, il s'y trouve un peu d'acide phosphorique et d'acide arsénique.

Séparation du plomb d'avec la vanadium. Dosage du plomb et du chlore. — On dissout à froid la substance dans de l'acide azotique dilué (voy. p. 342)¹, on étend avec beaucoup d'eau, on précipite le chlore par l'azotate d'argent et dans le filtratum du chlorure d'argent on précipite l'argent en excès par l'acide chlorhydrique. Le filtratum maintenant obtenu est évaporé et l'acide azotique expulsé par évaporations répétées avec de l'acide chlorhydrique, après quoi on ajoute de l'alcool et on élimine le chlorure de plomb comme il est indiqué à la page 409.

Dosage du vanadium. — La solution colorée en bleu par réduction en sel de vanadyle est évaporée à siccité au bain-marie et le résidu est réoxydé et transformé en pentoxyde de vanadium brun par plusieurs évaporations complètes avec de l'acide azotique. La masse sèche est chauffée pendant quelques instants au bain-marie avec aussi peu d'eau que possible ; on la fait ensuite tomber, à l'aide de la fiole à jet, aussi complètement que possible dans un creuset de platine pesé, on y évapore de nouveau le mélange et on dissout avec aussi peu d'ammoniaque que possible ce qui est resté dans la capsule, en ajoutant la solution dans le creuset. Maintenant, on évapore de nouveau à siccité la solution de vanadate d'ammonium ainsi produite et l'on chauffe le vanadate d'ammonium blanc qui reste (AzH^+VO^3) d'abord doucement sur la tour de FINKENER, ensuite sur le brûleur à un trou, en procédant comme il a été indiqué.

Le contenu du creuset, consistant en pentoxyde de vanadium cristallisé, brun noir, V^2O^5 , est pesé.

Dosage de l'acide phosphorique. — Il est effectué dans le pentoxyde

¹ Le pentoxyde de vanadium hydraté, qui a pu d'abord se séparer, se redissout par une addition d'une plus grande quantité d'acide azotique.

de vanadium calciné¹. On fond ce dernier avec son poids de carbonate de sodium, on dissout dans l'eau la masse fondue blanche, composée de vanadate de sodium (NaVO_3), de phosphate et de carbonate en excès, on acidifie avec de l'acide sulfurique et on réduit par ébullition avec de l'acide sulfureux. Après avoir complètement chassé l'excès de ce dernier², on ajoute une ou deux gouttes d'acide azotique, puis de l'azotate d'ammonium, enfin un grand excès du mélange molybdique, après quoi on chauffe pendant quelques instants à 55-60° et on filtre aussitôt après le refroidissement³. Le précipité est transformé en pyrophosphate de magnésium d'après la page 331 et avec ce dernier on calcule la quantité d'acide phosphorique contenue dans le résidu. On trouve par différence la teneur en pentoxyde de vanadium⁴.

En présence d'*arsenic*, on précipite le filtratum du chlorure de plomb par l'hydrogène sulfuré, mais on doit alors, après avoir évaporé au bain-marie la solution de vanadyle colorée en bleu, éliminer sur la tour de FINKNER l'acide sulfurique qui peut être présent.

Dosage volumétrique du vanadium. — Il est effectué dans un échantillon de la substance d'après les indications données à la page 97. Si l'on évapore le contenu du ballon avec l'eau de lavage de ce dernier, on peut aussi dans le même échantillon doser le plomb comme il a été indiqué.

¹ En présence d'acide phosphorique, la masse ne s'agglomère que dans certaines circonstances.

² Cela est nécessaire, afin d'empêcher la réduction de la solution molybdique ajoutée plus tard.

³ Ce mode de travail tout entier est nécessaire, parce que, par un long repos, le tétr oxyde de vanadium se réoxyderait aux dépens de l'acide azotique contenu dans le mélange molybdique et alors du pentoxyde de vanadium pourrait passer dans le précipité molybdique.

⁴ On peut aussi acidifier par l'acide sulfurique la solution aqueuse de la masse fondue alcaline, puis réduire par l'acide sulfureux et doser par le permanganate de potassium le pentoxyde de vanadium formé. On trouve ensuite la quantité de l'acide phosphorique par différence.

CHAPITRE VI

APPLICATIONS ET MÉTHODES D'ANALYSES SPÉCIALES

Nous admettons pour les indications qui vont être données que l'on connaît les méthodes décrites dans les chapitres précédents.

Nous nous occupons dans ce chapitre des cas pour lesquels on emploie des procédés et des appareils particuliers, dont il n'a pas encore été question et nous mentionnons également d'importants objets d'analyses, dont l'essai peut être combiné d'après les explications données antérieurement.

I. — Métaux.

A. — FER ET COMBINAISONS DE FER

1. — Minerais de fer.

Les minerais de fer contiennent le fer à l'état oxydé et ils doivent leur teneur en fer aux minéraux suivants : fer magnétique ou magnétite, Fe^3O^3 , fer oligiste et hémalite rouge, Fe^2O^3 , hématite brune, $\text{Fe}^3\text{H}^6\text{O}^9$ ($= 2\text{Fe}^2\text{O}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$), fer spathique ou sidérose, FeCO^3 . Ce dernier contient toujours des mélanges isomorphes des carbonates de manganèse, de calcium, de magnésium. Le sphérosidérite et le fer carbonaté lithoïde sont des produits de transformation du fer spathique. La limonite est une hématite brune de formation récente, dans laquelle la substance est mélangée avec du quartz, du phosphate ferrique, des matières organiques, etc.

Lors de l'analyse, l'attention se portera sur les deux degrés d'oxydation du fer et presque toujours sur l'acide silicique et le manganèse, ordinairement sur le calcium, le magnésium, l'aluminium, l'acide phosphorique, le soufre, fréquemment sur le cuivre, l'acide carbonique, l'eau, la substance organique, parfois sur le baryum, le zinc, le chrome, l'acide titanique, l'arsenic, l'antimoine, le cobalt, le nickel et les métaux alcalins.

a) *Dissolution et désagrégation des minerais.* — Les minerais mentionnés sont tous décomposables par l'acide chlorhydrique concentré, presque tous aussi par l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, mais ils doivent pour cela être réduits en une poudre d'une finesse extrême. S'il reste un résidu coloré, on le filtre, on le lave, on le dessèche et on le brûle. Si le résidu est coloré en rouge, on le désagrège avec du carbonate de sodium et de potassium, on sépare l'acide silicique et on réunit éventuellement la solution chlorhydrique à la solution principale.

b) *Dosage volumétrique du fer.* — Si lors de la dissolution dans les acides il ne reste pas de résidu ou s'il ne reste qu'un résidu coloré en blanc, on peut doser directement le fer dans la dissolution; dans le cas contraire, on analyse le résidu d'après la page 69. Dans le cas de la présence de substances organiques, il faut calciner le résidu avant le traitement par l'acide. On détermine la teneur en fer totale d'après la méthode manganométrique (voy. p. 70), à l'aide du chlorure stanneux (voy. p. 106) ou à l'aide du bichromate de potassium (voy. p. 84) et on essaie éventuellement pour les deux degrés d'oxydation du fer dans des échantillons particuliers (voy. p. 70¹).

c) *Analyse complète.* — Nous nous occuperons d'abord du manganèse, de l'aluminium, du calcium, du magnésium, de l'acide silicique, de l'acide phosphorique, de l'acide carbonique, de l'eau, des substances organiques et des matières insolubles qui restent lors de la dissolution dans l'acide, lesquelles se composent de quartz, de barytine, d'argile, etc.

1° *Dessiccation.* — Un échantillon de la poudre fine est desséché dans l'exsiccateur ou au bain d'air à 100-110°.

2° *Dosage de l'eau.* — S'il n'y a ni oxyde ferreux, ni acide carbonique, ni substances organiques, l'eau est dosée par détermination de la perte à la calcination, ce qui cependant ne peut donner un résultat exact que lorsque le minerai contient le fer sous forme d'oxyde ferrique.

Dans le cas de la présence d'oxyde ferreux, on détermine l'eau et l'acide carbonique directement (voy. p. 315). Si le minerai contient de l'eau et des substances organiques, comme, par exemple, la limonite,

¹ L'analyse de l'échantillon calciné ne peut donner aucune indication sur l'état d'oxydation primitif du fer.

Si le minerai contient du sulfure de fer, une partie de l'oxyde ferrique est, lors de la dissolution, réduit en sel ferreux.

la perte à la calcination fait connaître la quantité totale de l'eau et de ces substances. Du reste, en présence d'oxyde ferreux et d'acide carbonique (fer carbonaté lithoïde), la calcination (au contact de l'air) ne peut avoir pour objet que l'élimination de ces éléments.

3° *Dosage des métaux.* — Si le minerais est soluble dans l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire s'il ne laisse qu'un résidu qui par sa couleur blanche indique qu'il est exempt de fer, on procède à la séparation et au dosage des métaux d'après la page 343.

Si le résidu rend nécessaire un nouveau traitement, on le désagrège par calcination avec du carbonate de sodium et de potassium et on le traite ensuite à la façon d'un silicate.

4° *Acide phosphorique.* — Le dosage de cet acide est effectué dans un essai particulier au moyen de la solution de molybdène (voy. p. 328).

5° *Soufre.* — Dans un grand nombre de minerais de fer, il se trouve un peu de pyrite de fer (Fe^2S). La poudre fine est oxydée par l'acide azotique et l'acide sulfurique est précipité par le chlorure de baryum (voy. p. 260 et 263).

Beaucoup de minerais de fer renferment du sulfate ferrique basique. Un dosage particulier de l'acide sulfurique présent dans la solution chlorhydrique est alors nécessaire.

6° *Acide carbonique.* — On le dose d'après la page 307. En présence de sulfure de fer, il se dégagera en même temps de l'hydrogène sulfuré. On procède alors d'après la page 312, II, 1.

7° *Cuivre, arsenic, antimoine.* — On traite la solution chlorhydrique par l'hydrogène sulfuré et l'on effectue la séparation des sulfures d'après la page 275.

8° *Nickel, cobalt, zinc.* — Leur dosage a lieu dans le filtratum de la précipitation par l'acétate de sodium (p. 278 et 294).

9° *Titane.* — On procède pour le dosage du titane comme il a été expliqué à la page 399.

10° *Chrome.* — Pour doser le chrome, on procède, après la séparation de l'acide silicique (voy. p. 394), comme il est dit à la page 409.

11° *Baryum.* — La solution chlorhydrique primitivement obtenue est, après la séparation de l'acide silicique et avant la précipitation des autres substances, mélangée avec de l'acide sulfurique, afin de précipiter le baryum et le doser.

2. — Fer.

La question de la nature et de la quantité des corps étrangers que peuvent contenir les métaux offre pour les différentes sortes de fers une importance incomparablement plus grande que pour tout autre métal. L'énorme influence que de très petites quantités de différentes substances exercent sur les propriétés du fer et sur les usages auxquels il peut être employé, nécessite, d'après cela, des analyses très exactes.

Le *carbone* doit, avant tout être exactement dosé. Il se trouve (autant que cela doit être pris en considération pour l'analyse) sous deux formes différentes : à l'état combiné et séparé à l'état libre.

Le *carbone combiné* se dégage, lors de la dissolution du fer dans l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, sous forme d'hydrocarbures. Lorsqu'on traite un pareil carbure de fer par des solutions de sels métalliques — comme le sulfate ou le chlorure de cuivre — ou par le gaz chlore, le carbone se sépare cependant à l'état amorphe et peut ensuite être converti en une forme pondérable par différentes voies.

Le *carbone libre* ou graphite reste lors de la dissolution du fer dans des acides.

Le *silicium* est un deuxième élément qui ne manque jamais : il reste sous forme d'acide silicique, après la dissolution du fer et l'évaporation.

Le *phosphore* est un troisième élément du fer qui ne fait presque jamais défaut. Lorsqu'on dissout le fer dans l'acide chlorhydrique, une partie du phosphore se dégage sous forme d'hydrogène phosphoré, une autre partie entre en dissolution à l'état d'acide phosphorique, il peut même rester du phosphure de fer dans le résidu.

Le *soufre*, qui se rencontre fréquemment dans le fer, mais toujours seulement en petite quantité, se dégage en majeure partie lors de la dissolution sous forme d'hydrogène sulfuré.

Il y a en outre à considérer en première ligne le cuivre, le cobalt, le nickel, le manganèse, en outre quelquefois l'antimoine, l'arsenic, le titane, le tungstène, le zinc, le calcium, le magnésium, le chrome, l'aluminium.

a) Dosage du carbone.

I. — DOSAGE DU CARBONE TOTAL

Parmi les nombreuses méthodes proposées, nous ne décrirons que celles qui ont été reconnues les meilleures et qui sont fréquemment employées.

La principale difficulté de l'analyse est la transformation de l'échantillon en une forme convenable pour l'essai. De gros fragments ne sont que très lentement attaqués par les dissolvants. Des copeaux de foret et de tour ou des limailles sont très convenables ; seulement, lors de leur préparation, la pureté du fer peut être facilement altérée par la matière des instruments et l'huile qui y adhère, de sorte qu'ils doivent être nettoyés avec le plus grand soin par traitement au moyen d'alcool et d'éther.

Comme c'est le fer brut (fonte) qui contient le plus de carbone, et que c'est le fer en barres qui en renferme le moins, on prend pour le dosage de cet élément une quantité plus grande du premier (environ 1 gramme) que du second (environ 5 grammes).

1. Méthode de dissolution.

a) — La dissolution.

α) *Méthode par le sulfate cuivrique et le chlorure ferrique.* — Sur 1-2 grammes de fer, on verse 25-50 centimètres cubes d'une solution aqueuse de 442 grammes de sulfate cuivrique cristallisé dans 1 litre¹ et l'on favorise la dissolution du fer à la température ordinaire en agitant². Cela fait, on ajoute 15-20 centimètres cubes d'une solution de 1 000 grammes de chlorure ferrique dans 1 250 centimètres cubes d'eau, on brasse jusqu'à disparition complète du cuivre séparé³ et on mélange avec un peu d'acide chlorhydrique, afin de faire entrer en dissolution le sel ferrique basique qui a pu se séparer et le chlorure cuivreux.

β) *Méthode par le chlorure cupri-ammonique.* — Par gramme du fer à décomposer, on emploie 50 centimètres cubes d'une dissolution de 300 grammes de chlorure cupri-ammonique dans 1 litre d'eau, on agite avec soin à la température ordinaire et, après disparition du fer, on mélange avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, afin de dissoudre les sels basiques.

Dans les deux cas, le processus est beaucoup accéléré par l'emploi d'un appareil agitateur, actionné par une petite turbine. Dans un gobelet de verre assez haut (fig. 37), se trouve l'échantillon et le liquide servant à sa décomposition. Le gobelet est fermé avec un couvercle de verre perforé *g* (le col d'un flacon que l'on a fait sauter). L'agitateur en

¹ La solution doit être préalablement neutralisée avec soin par de l'hydrate de sodium.

² $\text{CuSO}^4 + \text{Fe} = \text{FeSO}^4 + \text{Cu}$.

³ $\text{Cu} + \text{FeCl}^3 = \text{FeCl}^2 + \text{CuCl}$.

verre d, d est mis en mouvement par la petite turbine a , par l'intermédiaire de la poulie b , fixée à sa partie supérieure, et il est maintenu par

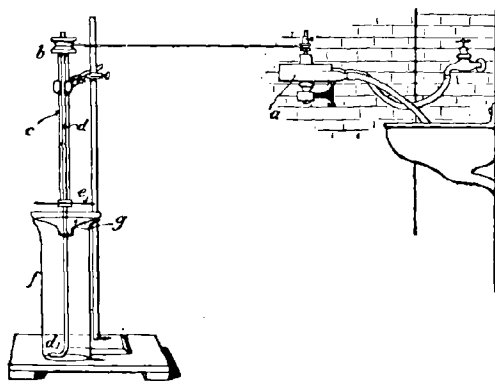


Fig. 37. — Appareil agitateur actionné par une petite turbine.

le tube de verre c , soutenu lui-même par la pince du support et au-dessous duquel se trouve un disque en fer-blanc, fixé sur d, d , au moyen d'un anneau en caoutchouc¹.

b) — La filtration.

Suivant le mode du traitement ultérieur, la filtration est effectuée différemment.

α) *Filtration à l'aide d'un entonnoir.* — Dans un petit entonnoir muni d'un long bec, on place un petit morceau de toile de platine, puis par-dessus une couche d'amiante (voy. p. 33, alinéa 3) et l'on s'assure d'abord que la solution coule claire. Après que la solution saline a été filtrée, on lave le contenu de l'entonnoir d'abord avec de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique et ensuite avec de l'eau pure, jusqu'à disparition de la réaction du chlore.

β) *Filtration à l'aide du creuset de Gooch.* — Le fond du creuset est muni d'une couche d'amiante (sur laquelle on ne met pas le disque perforé) et on opère d'après la page 33. Après avoir aspiré la solution saline, on lave autant que possible dans le verre le carbone séparé et en versant le liquide dans le creuset on fait en sorte de ne jamais remplir ce dernier jusqu'au bord; en outre, la solution ne doit jamais être complètement aspirée. Lorsque la solution saline a été entièrement

¹ Ce disque sert pour empêcher la chute des corps étrangers (poussières, etc.) dans le vase f .

éliminée et que tout le carbone se trouve dans le creuset, on interrompt temporairement l'aspiration, en ouvrant avec précaution le robinet qui se trouve sur le flacon intermédiaire, et alors on lave le contenu du creuset, sans diminution de pression, avec de l'eau chaude, jusqu'à ce que le filtratum soit exempt de chlore ¹.

c) — Transformation du carbone en acide carbonique.

α) *Par combustion par voie sèche.* - - Lorsqu'on emploie cette méthode, le mieux est de rassembler le carbone dans l'entonnoir. A l'aide de deux spatules en platine et d'un peu d'amiante, on transporte le carbone encore humide dans une nacelle et l'on introduit celle-ci dans un tube en porcelaine. Dans celui-ci se trouve, à une extrémité, un tampon d'amiante, par derrière une couche longue de 15-20 centimètres d'un mélange calciné de 1 partie de bichromate de potassium et de 9 parties de chromate du même métal (afin d'absorber l'acide sulfureux). Viennent ensuite un deuxième tampon d'amiante et une couche longue de 20 centimètres d'un mélange de 1 partie d'oxyde cuprique pulvérisé et de 3 parties du même oxyde granulé. Après avoir placé un tampon d'amiante, on introduit maintenant la nacelle. L'espace long de 10 à 12 centimètres qui reste est laissé vide.

Au tube en porcelaine est relié un tube à chlorure de calcium (non pesé) et un appareil à potasse pesé, dont l'augmentation de poids fournit les nombres nécessaires pour la détermination du carbone. La combustion a lieu dans un fourneau à combustion convenable au moyen d'oxygène, qui est purifié par de l'eau, de l'acide sulfurique, du chlorure de calcium et de la potasse contenue dans des appareils à absorption. On chauffe d'abord le mélange des chromates assez fortement, on porte ensuite au rouge vif la couche d'oxyde de cuivre, puis on chauffe peu à peu la nacelle, pour la porter aussi finalement à une très haute température (voy. p. 313).

β) *Combustion par voie humide.* — Le carbone, qu'il est convenable dans ce cas de rassembler dans le creuset de Gooch, est introduit avec l'amiante dans le ballon *a* (fig. 38), pour y être brûlé au moyen d'acide chromique et d'acide sulfurique. A travers le capuchon *b*, passent le tube à entonnoir avec robinet *c* et le réfrigérant *f*. Après avoir intro-

¹ Dans les deux méthodes de filtration, on a soin que la couche de carbone reposant sur l'amiante ne soit pas trop fortement tassée, ce qui arrive toujours lorsqu'on laisse écouler entièrement la solution surnageant le filtre, et le lavage exige alors un très long temps.

duit le carbone, on fait passer par *g*, à travers l'appareil, d'après les indications données à la page 310, de l'air dépouillé d'acide carbonique et, dès que l'air a été complètement déplacé, on met en place le tube *e* chargé d'anhydride phosphorique et l'appareil à potasse *h*. Maintenant, par chaque quantité de 40 milligrammes de carbone, on fait couler

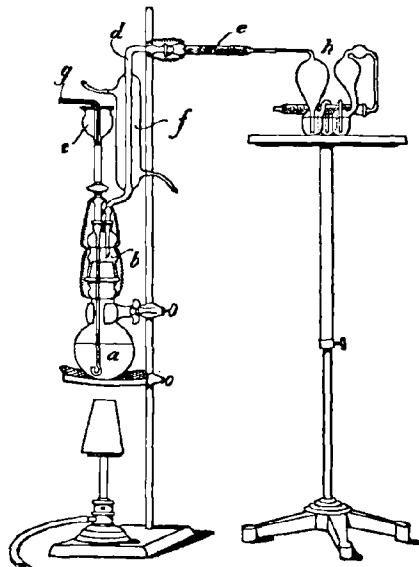


Fig. 38. — Appareil pour le dosage du carbone dans le fer.

en *a* d'abord 10 centimètres cubes d'une solution de 10 grammes d'acide chromique dans 100 centimètres cubes d'eau, puis peu à peu 50 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. Maintenant, tout en faisant passer sans interruption le courant d'air à travers l'appareil et refroidissant *f*, on élève peu à peu la température, jusqu'à ce que le contenu du ballon commence juste à entrer en ébullition. On continue de chauffer, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'absorption d'acide carbonique en *h*, que l'on retire alors pour le peser au bout d'une demi-heure.

2. Méthode par le chlore.

Ce mode de travail est basé sur ce fait que, tandis que le chlorure ferrique est volatil, le carbone et le chlore ne se combinent pas directement, et il est surtout employé lorsqu'on a à isoler en même temps le carbone de plusieurs échantillons.

Les échantillons pesés se trouvent dans des nacelles en porcelaine, qui sont placées l'une derrière l'autre dans un tube de verre difficilement fusible.

On dégage le chlore avec du peroxyde de manganèse, préalablement lavé à l'acide chlorhydrique (afin d'éliminer les carbonates) et privé d'air au moyen du vide, d'après la page 284, note 2. On le fait passer pour le dessécher à travers de l'acide sulfurique concentré, puis dans un tube chauffé au rouge faible, dans lequel se trouve du carbone extrêmement divisé, séparé de fer brut, afin de combiner l'oxygène mélangé. Enfin, il passe encore à travers un tube rempli de phosphate tricalcique peu tassé, pour éliminer l'acide chlorhydrique. De là il pénètre dans le tube à combustion, dans lequel se trouve d'abord encore une nacelle avec de l'anhydride phosphorique et il passe ensuite sur les nacelles remplies de fer, qui sont chauffées au rouge faible.

A l'autre extrémité du tube de verre se relie un réservoir consistant en un tube de verre courbé par en bas et par en haut, long de plusieurs mètres et rempli de chlore pur et sec. Ce dispositif est destiné à empêcher que, lorsque le courant vient à s'arrêter, il ne pénètre de l'air dans le tube.

Lorsque l'appareil est rempli de chlore, on commence à chauffer. L'absorption du gaz est alors très intense, mais l'entrée de l'air est empêchée par le réservoir à chlore. Au moyen d'une flamme de gaz qui — à l'encontre du courant de gaz chlore — est approchée de la partie supérieure du tube, on chasse le chlorure ferrique, etc., afin qu'il n'obstrue pas le tube.

Le charbon qui reste finalement est brûlé dans le courant d'oxygène, comme il est dit en *c*, α , à la page 424.

3. — *Méthode gazométrique, d'après Hempel.*

D'après cette méthode, environ 0,50 gr. de fer sont dissous, sans séparation préalable du carbone, dans l'air raréfié, au moyen d'un mélange d'acide chromique, d'acide sulfurique et d'eau, en présence de mercure (qui empêche tout dégagement d'hydrocarbures), le mélange d'air, d'oxygène et d'acide carbonique qui se forme alors est mesuré et l'acide carbonique est déterminé volumétriquement par absorption avec une lessive de soude.

L'appareil se compose du ballon II (fig. 39) et de la pipette à gaz I. Le tube mesureur A, dont la partie supérieure est élargie et dont la partie inférieure est divisée en dixièmes de centimètre cube, a une capacité de 150 centimètres cubes environ. Il est fermé au moyen du

robinet de verre D percé de deux trous et par ce robinet il peut être mis en communication avec le tube capillaire *a* ou *b*. Le tube manométrique en U F, qui porte sur ses élargissements deux marques *h* et *i* à la même hauteur et possède en *g* une tubulure capillaire, forme avec le tube de correction B une seule pièce, qui par le capillaire *k* peut,

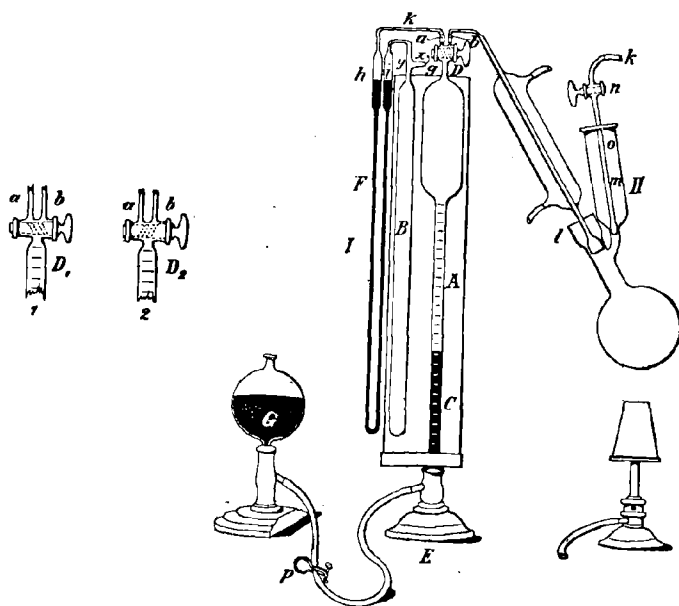


Fig. 39. — Appareil de Hempel.

au moyen d'un tuyau en caoutchouc, être relié avec la tubulure capillaire *a*.

Le tube de correction B est disposé de façon que lorsqu'un volume de gaz se trouvant en A reçoit une augmentation ou une diminution de pression telle que le mercure contenu dans le tube manométrique F revient aux marques *h* et *i*, on a aussi effectué sa réduction à la pression et à la température normales, il réunit par conséquent en lui les avantages du volumètre à gaz de LUNGE et du tube compensateur de DREHSCHMIDT (voy. p. 163 et 201).

Réglage de l'appareil. — Par le capillaire ouvert *g*, on aspire un peu d'eau en B et on humecte aussi les parois de A, on remplit ensuite G avec du mercure, on donne au robinet la position D₁ et on refoule en F une quantité de mercure exactement suffisante pour remplir l'espace compris entre les marques *h* et *i*.

Maintenant, on détermine la capacité du tube manométrique de h à a , en aspirant le mercure qui se trouve en F jusqu'en a , donnant au robinet la position D₂, mesurant un volume d'air quelconque en A et le refoulant, après avoir mis le robinet dans la position D₁, assez loin en F pour que le niveau du mercure revienne en h et en i . La lecture faite maintenant en A indique la grandeur de l'espace de h à a . Maintenant, on fixe sur le capillaire ouvert g , à l'aide d'une ligature métallique, un tuyau en caoutchouc, on réaspire dans le tube manométrique jusqu'en a et on ramène par le calcul le volume de gaz qui se trouve en A à l'état normal. De la valeur obtenue, on retranche celle que l'on a trouvée pour l'espace de h à a ; on rétablit alors, en tournant convenablement le robinet, la communication de A avec k et on comprime le volume du gaz à la grandeur calculée. En F, le mercure est alors refoulé au delà de i . Si maintenant on insuffle de l'air par le tuyau en caoutchouc placé sur g , jusqu'à ce que le mercure revienne aux niveaux h et i , et si ensuite on ferme le tuyau, il se trouve en B un volume d'air sous une pression telle que, quel que soit le gaz qui puisse exister en A et quelles que soient des conditions dans lesquelles il se trouve, il sera réduit à l'état normal, lorsque le mercure du manomètre aura été amené aux niveaux h et i .

Il est avantageux de fermer en g le capillaire en le fondant : Dans ce but, on sépare k de a et on place B dans de la glace, après quoi, dès que le mercure de F indique qu'il règne une dépression en B, on peut fondre en x avec le brûleur de Bunsen à une distance suffisante de y .

Pratique de la combustion. — D'un petit tube à pesées, on fait tomber dans le ballon à dissolution environ 0,5 gr. du fer; à l'aide d'une toute petite pipette, faite avec un tube de verre, on ajoute environ 2, 3 grammes de mercure et l'on monte l'appareil comme il est représenté par la figure 39; cela fait, on remplit complètement de mercure le tube mesureur (position D₂ du robinet), on ferme ensuite D et l'on fait le vide dans le ballon en aspirant l'air par k , à l'aide d'une pompe à jet d'eau.

Afin de savoir si l'appareil ferme hermétiquement, on met un peu d'eau dans l , et dans m 30 centimètres cubes de solution d'acide chromique¹, on ferme ensuite n , puis soulevant o avec précaution on fait

¹ Cette solution est préparée de la manière suivante : 300 grammes de bichromate de potassium sont dissous dans 500 centimètres cubes d'eau et 420 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. Après un repos de douze heures, on décante le liquide, afin de le séparer du dépôt de sulfate de potassium qui s'est formé, on lave les cristaux avec 10-15 centimètres cubes d'eau, on chauffe la solu-

écouler l'acide chromique, on fait ensuite fonctionner le réfrigérant et immédiatement on chauffe avec une petite flamme à la température d'ébullition. Après avoir entretenu l'ébullition pendant 30 minutes, on introduit par *m* 120 centimètres cubes d'acide sulfurique¹ et l'on fait encore bouillir pendant 30 autres minutes. Dès que la raréfaction de l'air dans le ballon a été compensée par les gaz dégagés — ce qui est ordinairement le cas après l'introduction de l'acide sulfurique — on établit, en ouvrant *D* (position *D*₂), la communication entre le tube mesureur et le ballon, on éloigne la flamme lorsque le temps indiqué s'est écoulé, on remplit *m* avec de l'eau distillée et, ouvrant *o* avec précaution, on laisse pénétrer dans le ballon une quantité d'eau suffisante pour faire passer tout le gaz en *A*, mais en évitant que du liquide ne passe avec lui.

Pour mesurer le volume total du gaz², on établit d'abord en *A* un léger excès de pression, on tourne ensuite *D*, de façon que *a* communique avec le tube manométrique (position *D*₂) et, en soulevant ou abaissant *G*, on met le mercure en équilibre dans le manomètre³. Le mesurage effectué, on ferme *D*, on descend *G* très bas et, en ouvrant avec précaution *D*, on aspire le gaz resté dans le manomètre entre *h* et *a*.

Pour absorber l'acide carbonique, on relie *b* au moyen d'un tube capillaire avec la pipette représentée par la figure 21 (p. 184) et l'on procède comme il est indiqué aux pages 188 et suivantes.

4. — Méthode colorimétrique.

S'il s'agit d'un dosage très rapide du carbone, plutôt que d'une détermination très exacte de cet élément, on peut, surtout pour les fers à 80-90°, on ajoute 150 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et une quantité d'eau suffisante pour redissoudre les flocons de trioxyde de chrome séparés au début et on évapore jusqu'à pellicule cristalline — sans chauffer trop fortement, afin d'éviter la réduction. Au bout de douze heures, on sèche complètement par succion l'anhydride chromique sur un cône en platine. Pendant toute la durée de l'opération les poussières doivent être exclues avec le plus grand soin. 100 grammes de l'anhydride chromique ainsi préparé sont dissous dans 300 grammes d'eau et 30 centimètres cubes d'acide sulfurique (poids spécifique 1,704), qui est préparé comme il est dit plus loin.

¹ On mélange 1 000 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré avec 500 centimètres cubes d'eau et 10 centimètres cubes d'anhydride chromique, on chauffe dans un ballon pendant une heure à l'ébullition, on retire la flamme, on insuffle de l'air pendant cinq minutes — pour éliminer l'acide carbonique qui peut être présent — et après le refroidissement on porte l'acide, par addition d'eau, au poids spécifique de 1,704 à 16°.

² S'il y a trop peu de gaz dans le tube mesureur, c'est-à-dire s'il n'atteint pas la graduation de ce dernier, on y aspire encore un volume d'air convenable.

³ Pour compenser de petites différences de pression, le mieux est de comprimer fortement le tuyau en caoutchouc devant ou derrière le robinet à pince et d'ouvrir un instant ce dernier.

pauvres en graphite avec 0,3-2 p. 100 de carbone, par conséquent pour l'acier spécialement, avoir recours à l'essai colorimétrique d'EGGERTZ. Il repose sur ce fait, que lorsqu'on traite le fer par l'acide azotique (en observant certaines précautions) le carbone est complètement dissous et colore la dissolution. Si l'on compare l'intensité de la coloration qu'offre un égal volume de la solution d'un acier d'une teneur en carbone connue placé dans un vase de même diamètre, on peut apprécier assez exactement, avec un peu d'exercice, la teneur en carbone. Nous ne pouvons ici que signaler cette méthode.

II. — DOSAGE DU GRAPHITE

On dissout le fer à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré à l'abri du contact de l'air (parce que sans cela le chlorure ferreux s'oxyde en passant à l'état de chlorure ferrique et il y a alors séparation de carbone chimiquement combiné) et on chauffe finalement à l'ébullition. Après la dilution, on laisse les particules non dissoutes se déposer et le liquide se clarifier, on décante, on lave à l'abri du contact de l'air et à l'aide de la fiole à jet, on fait tomber finalement le résidu dans une capsule en platine, dans laquelle on le chauffe successivement avec une lessive de potasse étendue, avec de l'eau, avec de l'alcool et avec de l'éther. Le graphite qui reste finalement est placé dans une nacelle et brûlé, comme on l'a dit précédemment, dans un courant d'oxygène.

III. — CARBONE COMBINÉ

Si l'on retranche le graphite du carbone total, on obtient la quantité du carbone combiné.

b) Dosage du soufre.

a) *Dosage du soufre par la méthode pondérale.* — On met 1-2 grammes du fer dans le ballon *a* (fig. 40), qui est muni du tube à entonnoir avec robinet *c* descendant jusqu'au fond et d'un tube abducteur *d* contourné en spirale. Ce tube débouche dans le tube à absorption *e*, rempli de perles de verre massives, dans lequel s'adapte le flacon laveur *f* contenant de l'alcool. En *c*, se trouve une dissolution de brome dans le bromure de potassium, formée de 36 grammes de bromure de potassium, 8,1 cm³ de brome et 300 centimètres cubes d'eau.

On déplace l'air de l'appareil au moyen d'un courant d'acide carbonique introduit par *h*¹, on fait ensuite couler peu à peu dans le ballon

¹ On doit en outre placer sur l'entonnoir un dispositif de compression (voy. la figure 42, p. 435) et fermer *h*.

une certaine quantité de l'acide chlorhydrique à 10 p. 100 contenu

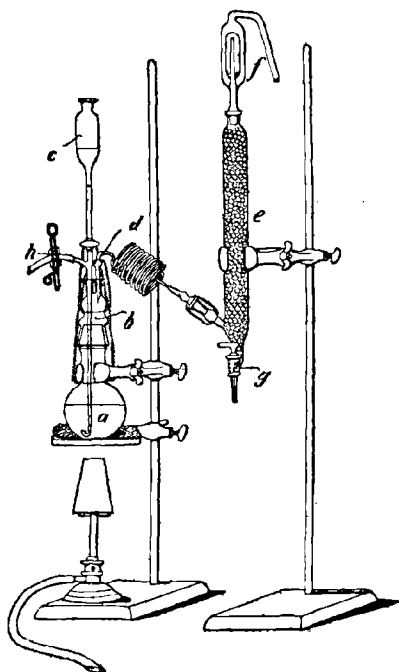


Fig. 40. — Appareil pour le dosage du soufre par la méthode pondérale.

cubes d'eau et séchés à l'air. L'intensité de la coloration jaune produite est comparée avec une échelle de nuances, que l'on obtient en dissolvant des poids différents d'une seule et même espèce de fer, dont la teneur en soufre a été déterminée par la méthode pondérale.

L'appareil (fig. 41) se compose du ballon *a*, muni du tube à entonnoir avec robinet *hb* et dans le col duquel s'adapte le cylindre rodé *c*. Sur l'ouverture supérieure de ce dernier est fixé, à l'aide de pinces à ressort, de façon à former une fermeture hermétique, le petit morceau de

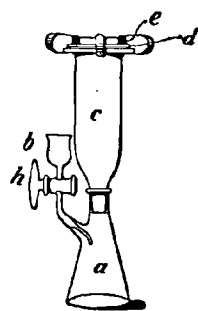


Fig. 41. — Appareil pour le dosage du soufre par la méthode colorimétrique.

¹ Voy. p. 259, note 5.

² Pour les dosages tout à fait exacts, les gaz qui se dégagent doivent, avant leur pénétration dans l'agent absorbant, être dirigés mélangés d'acide carbonique dans un tube chauffé au rouge, afin de détruire le sulfure de méthyle, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$.

tissu placé entre l'anneau en caoutchouc *b* et l'anneau en bois *e*.

Pour effectuer la *décomposition*, on met dans le petit ballon *a*, 0,02-0,8 gr. de la substance, suivant la teneur en soufre, on remplit ensuite *a* à moitié avec de l'eau privée d'air, on chauffe celle-ci doucement, on fait couler l'acide par *b* et, après avoir fermé *h*, on maintient en ébullition jusqu'à complète dissolution.

c) *Dosage du phosphore.*

Dans un ballon à long col, on dissout à une douce chaleur dans de l'acide azotique à 1,4 de densité, étendu de 10 p. 100 d'eau, 0,5 gr. de fer brut ou 2 grammes d'acier, ou de fer doux. On continue ensuite l'évaporation en élevant un peu la température sur une flamme nue, jusqu'à ce que de l'azotate ferrique solide se dépose sur les parois du vase; on a soin pendant le chauffage de faire tourner le ballon, de façon à agiter son contenu. On cesse de chauffer lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs rouges¹.

Après le refroidissement, on ajoute 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (poids spécifique 1,12), on dissout la masse en chauffant doucement, on étend ensuite avec 3 ou 4 volumes d'eau et on sépare la silice par filtration. On recueille le liquide filtré dans une capsule, on l'évapore au bain-marie à siccité, on reprend le résidu par l'acide azotique (poids spécifique 1,4), en employant de cet acide 3 centimètres cubes par gramme de fer. La solution est transvasée avec aussi peu d'eau que possible dans un gobelet de verre, l'acide phosphorique est précipité par la solution molybdique d'après la page 328 et ensuite dosé d'après la page 330,1.

d) *Dosage du silicium, du cuivre, du manganèse, du nickel et du cobalt.*

a) *Par la méthode pondérale.* — Dans une capsule couverte avec un verre de montre, on dissout le fer (3 grammes de fer brut, 5 grammes d'acier) dans 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (densité 1,12), on évapore au bain-marie à siccité, on humecte avec de l'acide chlorhydrique et on sépare l'acide silicique et le graphite (voy. p. 359).

Après la dessiccation et le chauffage au rouge, on désagrège l'*acide silicique* impur avec le carbonate de sodium et de potassium on le dose comme dans les silicates (p. 362).

¹ L'acide silicique est maintenant complètement séparé, ce qui est nécessaire (voy. p. 328).

S'il reste un résidu insoluble dans l'eau, on le traite par l'acide chlorhydrique et la solution obtenue est réunie au filtratum principal.

Le filtratum contenant du fer est chauffé et traité par l'hydrogène sulfuré, afin de précipiter le *cuivre*. Comme le précipité n'est jamais exempt de fer, il est dissous dans l'acide chlorhydrique bouillant et, après dilution, il est de nouveau précipité par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de cuivre est transformé par calcination en oxyde cuivrique et pesé tel quel.

On évapore le filtratum, on oxyde le fer par l'acide azotique, on étend à 2-3 litres, on mélange avec du carbonate de sodium jusqu'à coloration rouge et on porte à l'ébullition, après addition d'acétate de sodium (6 grammes par gramme de fer).

A cause du grand volume du liquide dans lequel la précipitation est effectuée, il est convenable d'employer deux grands filtres pour la filtration, sur lesquels on verse d'abord le liquide et ensuite le précipité, et on lave celui-ci deux ou trois fois, en agitant avec de l'eau bouillante.

Comme la séparation du fer d'avec le manganèse, le nickel et le cobalt ne peut pas être réalisée complètement par une seule précipitation, on retourne le précipité dans la capsule, on dissout dans l'acide chlorhydrique dilué les particules qui adhèrent au filtre et ensuite la masse principale et on répète l'opération (quatre à cinq fois avec un fer riche en manganèse), jusqu'à ce qu'un échantillon du filtratum, neutralisé par une lessive de potasse, ne soit plus précipité par le brome (solution de brome dans le bromure de potassium)¹. Le fer n'est pas dosé directement².

Les liquides filtrés — chacun séparément — sont mélangés avec 2-5 centimètres cubes d'une lessive de potasse à 33 p. 100, puis avec la solution de brome et ensuite chauffés au bain-marie, jusqu'à ce que le précipité noir se soit complètement déposé. Lorsque le brome s'est

¹ Brome 40 grammes, bromure de potassium 60 grammes et eau 700 centimètres cubes.

² Un dosage direct du fer serait sans but, parce que les autres substances peuvent être dosées plus exactement et, conformément à l'objet de l'analyse, c'est aussi ce qu'il y a d'important. Un dosage volumétrique du fer par le permanganate de potassium n'est pas admissible, parce qu'après la dissolution dans l'acide sulfurique, il peut encore se trouver dans la solution d'autres corps agissant comme réducteurs (comme l'hydrogène sulfuré, l'hydrogène phosphoré, etc.). C'est aussi pour cela que, lorsqu'on se sert de fil à fleurs pour la fixation du titre du permanganate de potassium (voy. p. 61), on emploie de ce dernier plus que ce qui correspond à la teneur réelle en fer. Ce titre *apparent* du permanganate *pour fil à fleurs*, doit par conséquent être comparé avec le titre *réel* déterminé avec du fer pur, afin d'obtenir une fois pour toutes la valeur convenable pour le calcul du titre. Autrement, on opérerait avec un titre trop bas du permanganate *pour fer*.

volatilisé et qu'on a fait disparaître avec de l'alcool la coloration rouge qui pouvait exister, on décante les liquides à l'aide d'un siphon à robinet, sur un seul et même filtre à plis. Le précipité, de même que ce qui est resté dans les vases, est lavé aussi bien que possible avec de l'eau bouillante.

Le précipité, formé des oxydes supérieurs du manganèse, du nickel et du cobalt et d'un peu d'oxyde ferrique, est dissous dans l'acide chlorhydrique bouillant, avec addition d'acide sulfureux, et la solution est évaporée. On oxyde ensuite de nouveau avec de l'acide azotique. et, en l'absence de nickel et de cobalt, on précipite la petite quantité de fer par l'acétate de sodium, pour précipiter ensuite dans le filtratum le *manganèse* au moyen du sulfure d'ammonium.

Mais s'il y a en même temps du nickel et du cobalt, on effectue la précipitation du fer à l'aide d'acétate d'ammonium, on mélange le filtratum avec 10-20 centimètres cubes d'acide acétique et l'on précipite le *nickel* et le *cobalt* sous pression au moyen de l'hydrogène sulfuré. Les sulfures sont brûlés dans un creuset de porcelaine et le résidu est dissous dans l'acide azotique concentré, après quoi on évapore avec de l'acide sulfurique et on dose les métaux par électrolyse.

Dans le filtratum de la précipitation par l'hydrogène sulfuré, on précipite le manganèse par le sulfure d'ammonium.

β) *Séparation du fer d'avec le cuivre, le manganèse, le cobalt et le nickel, d'après la méthode d'extraction par l'éther de Rothe.*

Principe. — Si l'on agite à plusieurs reprises avec de l'éther une solution chlorhydrique contenant du chlorure ferrique et les chlorures des autres métaux nommés, il se forme une solution chlorhydrique éthérée de chlorure ferrique et une solution surtout chlorhydrique des chlorures des métaux étrangers. Les deux liquides peuvent, dans un appareil convenable, être séparés l'un de l'autre.

Préparation de la solution. — 5 grammes de la substance sont dissous à une douce chaleur — le mieux dans une capsule en platine — dans 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et l'acide silicique est séparé par évaporation et chauffage sur la tour de FINKENER. Après avoir ajouté 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on chauffe à l'ébullition, on étend avec trois volumes d'eau, après quoi on filtre l'acide silicique et on le lave¹. Le filtratum est évaporé dans une petite capsule en porcelaine jusqu'à dégagement de l'acide chlorhydrique; il est mélangé avec 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré

¹ Si l'on renonce au dosage de l'acide silicique, on peut, avec un fer exempt de graphite, éliminer SiO² en ajoutant quelques gouttes d'acide fluorhydrique concentré à la solution évaporée.

et, sous un verre de montre, il est oxydé à l'ébullition au moyen d'acide azotique (densité 1,4), ajouté goutte à goutte. Il en faut pour cela 2-2,5 cm³; comme, par suite de la formation de mousse, le contenu de la capsule déborde facilement, il faut vers la fin procéder avec précaution. On reconnaît que l'oxydation est achevée au changement de la couleur de la masse, qui du brun noirâtre passe au rouge jaunâtre. On évapore ensuite au bain-marie à consistance sirupeuse, c'est-à-dire jusqu'à un volume d'environ 10 centimètres cubes¹.

Pratique de la séparation. — Elle est effectuée dans l'appareil représenté par la figure 42. Deux vases à agitation *h* et *i*, de chacun

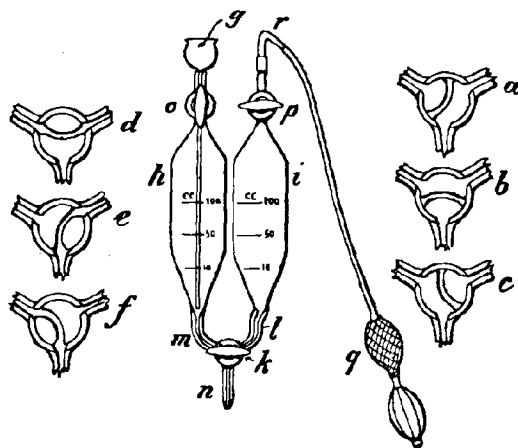


Fig. 42. — Appareil de Rothe pour la séparation du fer d'avec le cuivre, le manganèse, le cobalt et le nickel.

200 centimètres cubes de capacité, disposés parallèlement, sont en communication l'un avec l'autre au moyen d'un robinet capillaire à trois voies *k*, et peuvent être fermés au moyen de deux robinets simples *o* et *p*, de 4 millimètres de diamètre intérieur². Entre ces vases est mastiquée une poignée en bois. On ouvre d'abord *o* et *p*, on donne au robinet à trois voies la position *a*, on introduit en *o* l'entonnoir *g* et avec son aide on verse la solution dans le vase en lavant avec de l'acide chlorhydrique (poids spécifique 1,124), après quoi on retire l'entonnoir, en lavant le reste y adhérent. Le volume de liquide qui se trouve en *h* doit s'élever à 55-60 centimètres cubes environ. Maintenant, on charge de la même manière *i* avec 100 centimètres cubes

¹ Il ne doit y avoir ni chlore, ni acide azotique en excès, parce qu'ils décomposeraient l'éther.

² Pour graisser les robinets, on se sert de vaseline.

d'éther, on retire l'entonnoir, on relie la tubulure du robinet *p*, par *r*, avec le compresseur *q*, on donne un léger excès de pression, puis on tourne le robinet *k* dans la position *d* et on refoule l'éther avec une vitesse modérée de *i*, par *l* et *m*, en *h*. Lorsque les 9/10 de l'éther sont passés en *h* — pendant ce passage la majeure partie du chlorure ferrique est absorbée — on donne de nouveau la position *a*, on ferme *o* et *p*, on secoue fortement pendant quelques instants — en refroidissant en même temps sous un jet d'eau intense¹ — après quoi on ouvre *o* pendant quelques secondes. Maintenant, il s'est formé dans le vase deux couches, une supérieure très chargée de fer, une inférieure presque exempte de fer.

Maintenant, on ramène *k* dans la position *d*, après quoi — grâce à l'excès de pression qui existe en *i* — le reste de l'éther est presque complètement refoulé en *h*, et l'on donne de nouveau au robinet *k* la position *a*. (On procède ainsi, afin d'extraire complètement la solution riche en fer qui a pu se rassembler en *m*.) Maintenant, on secoue de nouveau fortement et on abandonne l'appareil au repos pendant deux ou trois minutes.

On ouvre ensuite *o* et *p*, on met le robinet à trois voies sur la position *d*, après quoi la couche inférieure de *h* passe en *i*, ce que l'on accélère au moyen d'une pression douce exercée avec précaution en *o*, mais on a soin qu'il reste encore en *m* un peu de la solution inférieure plus lourde. On ramène ensuite *k* à la position *a*, on ferme *o* et *p* et on secoue de nouveau vigoureusement, ce qui fait passer dans le capillaire *m* les gouttelettes de liquide encore adhérentes aux parois. Si l'on ne remarque plus aucune autre accumulation de ces gouttelettes, ou si la solution est devenue claire et lorsqu'il s'est écoulé 5-10 minutes, on fait passer en *i*, de la façon décrite précédemment, le reste de la couche inférieure et l'on place *k* dans la position *a*, dès qu'il a encore pénétré dans le capillaire *l* une petite quantité de la couche supérieure chargée de fer.

Maintenant, on donne au robinet la position *f*, on écoule par *n* la solution chargée de fer dans un gobelet de verre placé au-dessous de l'appareil, on revient à la position *a*, par *o* on projette de l'éther sur les parois intérieures de *h*, afin de les laver et on observe si ce qui se rassemble dans le capillaire *m* contient encore de la solution des métaux étrangers spécifiquement plus lourds. S'il en est ainsi, on refoule de

¹ Lors du refoulement de l'éther, il peut se produire un vif échauffement. Une partie du chlorure ferrique se réduit également en chlorure ferreux, mais cela n'a aucune importance sur la marche de l'opération.

nouveau ce reste vers *i*, pour nettoyer ensuite complètement *h* avec un peu d'éther, le robinet ayant été ramené dans la position *f*.

Après avoir versé de l'éther en *h*, le robinet *k* étant dans la position *a*, et avoir refoulé ce liquide en *i*, comme on l'a déjà dit, on recommence le processus de l'agitation dans le vase *i*, en donnant au robinet, aux moments convenables, les positions *c* et *d*. Enfin, le robinet étant tourné dans la position *e*, on évacue la solution éthérée de fer. Deux ou trois agitations sont généralement suffisantes pour l'extraction complète du fer (on emploie plus tard environ 50 centimètres cubes d'éther).

La solution éthérée des métaux étrangers est finalement versée dans une petite capsule de porcelaine et le vase à agitation est lavé avec de l'acide chlorhydrique (densité 1,12)¹. Maintenant, on chauffe le contenu de la capsule au bain-marie à une douce chaleur, afin d'expulser l'éther et l'on évapore finalement à siccité, après quoi on procède à la séparation des métaux comme il a été expliqué.

En présence de beaucoup de cuivre et de cobalt, il est nécessaire d'agiter de nouveau, avant l'évacuation, aussi bien la première solution éthérée de chlorure ferrique que la seconde, chacune avec 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (densité 1,104) et de faire passer la solution sous-jacente dans l'autre vase. On élimine ainsi les petites quantités de cuivre et de cobalt qui sont passées dans l'éther avec le chlorure ferrique.

e) Dosage de l'arsenic et de l'antimoine.

On dissout environ 5 grammes du fer dans l'eau régale, en ajoutant un peu d'acide tartrique, on élimine l'acide silicique, on réduit par l'acide sulfureux et l'on précipite par l'hydrogène sulfuré. On sépare les sulfures métalliques par le sulfure de sodium, on précipite les sulfosels par l'acide sulfurique étendu et l'on traite le mélange des sulfures d'antimoine et d'arsenic d'après la page 274.

f) Dosage du chrome.

On dissout dans l'acide azotique, on évapore à siccité, on filtre l'acide silicique et on procède d'après la page 409.

¹ Non avec de l'eau, afin de pouvoir éventuellement se réserver immédiatement de l'appareil.

² Lors de la dissolution dans l'acide chlorhydrique, il se dégage de l'hydrogène arsénié.

g) *Dosage du tungstène.*

Le fer est traité par l'acide azotique et on procède alors comme pour la séparation de l'acide silicique. Le résidu séparé par filtration et calciné est désagrégé dans un creuset de platine avec du carbonate de sodium. La masse fondue est lessivée avec de l'eau, la solution (après réduction éventuelle de l'acide permanganique) est filtrée et traitée par l'acide chlorhydrique. L'acide tungstique (TuO_3) et l'acide silicique sont alors précipités ; on les sépare par filtration et on les lave avec de l'eau additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique. On détermine le poids total des deux corps après calcination et la teneur en acide tungstique (trioxyde de tungstène), après chauffage dans un courant d'acide chlorhydrique (voy. p. 414).

h) *Dosage du titane.*

Le mode opératoire découle des explications qui ont été données à la page 397.

i) *Dosage du calcium, du magnésium, du zinc, de l'aluminium.*

Ces métaux, qui se rencontrent quelquefois, peuvent aussi être dosés d'après les indications données antérieurement relativement à chacun d'eux.

k) *Dosage volumétrique du manganèse.*

Voyez Ferro-manganèse, p. 75 et 79.

3. — **Alliages de fer.**

a) *Ferrosilicium.* — Cet alliage consiste essentiellement en fer brut avec plus de 5 p. 100 de silicium. On désagrège la poudre fine avec six fois son poids de carbonate de potassium et de sodium et l'on sépare l'acide silicique comme il a été indiqué. Pour le dosage du carbone, on emploie, avec les sortes de haute teneur, la méthode de désagrégation par le chlore. Tous les autres éléments sont dosés d'après les indications données à propos du fer.

b) *Ferrotitane.* — On fond avec du bisulfate de sodium et on procède d'après la page 397.

c) *Ferrotungstène.* — On dissout dans l'eau régale, on évapore, on procède comme pour la séparation de l'acide silicique, on dessèche et on calcine le résidu. Comme (avec les alliages riches en tungstène) il

peut contenir du tungstène métallique, on fond avec du carbonate de sodium et de l'azotate de potassium, on lessive, on sépare le trioxyde de tungstène et l'acide silicique et l'on procède d'après les indications données plus haut (p. 438). On peut aussi, surtout pour l'*acier au tungstène* (qui contient jusqu'à 9 p. 10 de tungstène), employer pour la décomposition de l'alliage un mélange d'acide azotique (densité 1,18) et d'acide sulfurique étendu (1 : 5), soit pour 1 gramme de l'alliage : 16 centimètres cubes HNO_3 et 30 centimètres cubes H_2SO_4 .

4. — Scories de hauts fourneaux ou laitiers.

Ce sont des silicates de calcium, de magnésium, d'aluminium, de manganèse, de fer, qui renferment presque toujours de petites quantités de métaux alcalins, fréquemment aussi un peu de baryum. Un grand nombre de laitiers se laissent décomposer complètement par l'acide chlorhydrique, dans lequel cas on procède d'après la page 375. Après la séparation de l'acide silicique, on précipite le baryum par l'acide sulfurique. Les laitiers non décomposables par les acides sont fondus avec du carbonate de sodium et de potassium et, pour le dosage des métaux alcalins ils sont désagrégés par l'acide fluorhydrique. Le soufre, qui fréquemment se trouve sous forme de sulfure de calcium est dosé d'après la page 380.

Le dosage des différents degrés d'oxydation du fer est effectué d'après la page 380.

5. — Scories d'affinage et de puddlage.

Ces scories sont formées partie de combinaisons, partie de mélanges. Les combinaisons consistent essentiellement en silicates ferreux, qui renferment un peu d'oxyde ferrique, de calcium, de magnésium et de manganèse.

L'acide chlorhydrique les décompose avec formation d'une masse gélatineuse. Comme on peut aussi avoir à tenir compte du cuivre, du nickel, du cobalt, du phosphore, de l'arsenic, de l'aluminium et des métaux alcalins, ainsi que du molybdène, du vanadium et du chrome, on doit modifier suivant les cas la marche de l'analyse, en se basant sur ce qui a été dit précédemment.

Le dosage volumétrique des oxydes ferrique et ferreux est effectué d'après les indications données à la page 380.

6. — Sulfate ferreux (vitriol vert).

Le sulfate ferreux du commerce contient fréquemment du cuivre et du zinc. Dans une partie aliquote, on dose l'acide sulfurique; dans une autre, on précipite le cuivre de la solution chlorhydrique par l'hydrogène sulfuré et dans le filtratum on sépare le zinc et le fer d'après les pages 242 et 294.

B. — COMBINAISONS DU MANGANÈSE

1. — Ferromanganèse.

Le ferromanganèse peut être considéré comme du fer brut riche en manganèse avec 1-45 p. 100 et plus de manganèse et il peut être analysé d'après les indications qui ont été données pour ce composé.

S'il ne s'agit que de déterminer la teneur en manganèse, on opère d'après la page 75 ou 79.

2. — Minerais de manganèse.

Les minerais de manganèse contiennent des oxydes de manganèse qui sont plus riches en oxygène que l'oxyde manganeux et c'est pour cela qu'ils dégagent du chlore avec l'acide chlorhydrique. Les plus importants sont : la pyrolusite (MnO^2), l'acérodèse ou manganite ($H^2Mn^2O^4$), l'hausmannite (Mn^3O^4), la braunite ($MnO + [Mn, Si] O^2$) et la psilomélane (voy. p. 445).

Les minerais de manganèse extraits en grand portent le nom de *manganèse*. La majeure partie du manganèse est employée pour la préparation du chlore; sa valeur est par suite d'autant plus grande qu'il est plus riche en oxygène. La pyrolusite ou plutôt un manganèse qui se compose seulement ou presque seulement de pyrolusite (peroxyde ou bioxyde de manganèse) a, par suite de cela, la valeur relativement la plus grande.

D'un autre côté, la pureté des manganèses extraits en grand et se rencontrant dans le commerce est toujours altérée par des quantités plus ou moins grandes des minéraux qui les accompagnent dans leurs gisements, comme la barytine, la chaux et la dolomie, le quartz, l'hématite rouge ou l'hématite brune, ainsi que des roches. Ces substances diminuent déjà la valeur intrinsèque du minerai, mais, outre cela, lorsqu'elles consistent en carbonates ou oxydes de fer, elles entraînent lors de la préparation du chlore, une plus grande consommation

d'acide. Enfin, il y a aussi lieu de s'occuper de la teneur en humidité ou en eau d'un manganèse.

Il résulte de là que la *détermination de la valeur d'un manganèse* comprend :

1° Le dosage de l'eau ;

2° Celui de l'oxygène disponible, c'est-à-dire de la quantité que le manganèse contient en plus que ce qui correspond à l'oxyde manganéux, qui fournit par conséquent lors du traitement par l'acide chlorhydrique son équivalent de chlore ;

3° Le dosage de l'acide carbonique ;

4° La détermination de la quantité d'acide qui est nécessaire pour l'obtention d'une quantité déterminée de chlore.

Mais l'*analyse complète* d'un minerai de manganèse doit comprendre aussi la détermination des autres corps qui se rencontrent dans les minerais de manganèse, c'est-à-dire du fer du cuivre, du cobalt, du baryum, du calcium, du magnésium, du potassium, du sodium et de l'acide silicique.

a) *Détermination de la valeur.*

Ici, comme dans les cas analogues, il est nécessaire, pour obtenir des résultats moyens, de pulvériser une grande quantité de la matière, de mélanger et d'employer des quantités déterminées de la poudre obtenue pour les différents essais.

I. *Dosage de l'eau.* — La poudre fine est exposée dans le bain d'air à une température de 120°, jusqu'à ce que son poids reste constant.

II. *Détermination de l'oxygène disponible.* — On emploie pour cela différentes méthodes : a) *Méthode iodométrique*, p. 96 ; b) *Méthode manganométrique*, p. 77 ; c) *Méthode gazométrique*, p. 160.

III. *Acide carbonique.* — a) *Méthode pondérale*, voy. p. 309 et 312 ; b) *méthode gazométrique*, voy. p. 148 et 180.

IV. *Détermination de la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour la décomposition.* — Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, on dissout 1 gramme du minerai dans 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (poids spécifique 1,12), en opérant d'abord à froid et ensuite à chaud, et on titre en retour le liquide refroidi avec une solution titrée d'hydroxyde de potassium, jusqu'à ce qu'il sépare des flocons rouge brun, ne disparaissant plus par l'agitation.

b) *Analyse d'un minerai de manganèse.*

Nous choisirons une psilomélane, renfermant, outre le manganèse et l'oxygène, du fer, du cuivre, du cobalt, du baryum, du calcium, du potassium et de l'eau. Le fer, le cuivre, le cobalt, le baryum et le calcium ne s'y trouvent qu'en petite quantité.

Dosage de l'eau et détermination de l'oxygène disponible. — Voy. a.

Dosage des métaux. — On chauffe une quantité pesée avec de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que tout soit dissous et le chlore volatilisé; après dilution de la solution, on la filtre afin de séparer un résidu de gangue qui a pu rester inattaqué et on en détermine le poids.

De la solution, on précipite le *baryum* par l'acide sulfurique et dans le filtratum on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. La petite quantité de sulfure cuivrique précipité est filtrée et transformée par calcination au contact de l'air en *oxyde cuivrique*.

Le filtratum est chauffé à l'ébullition, puis neutralisé par l'ammoniac et précipité par le sulfure d'ammonium (voy. p. 322). Après dépôt complet, on filtre rapidement et autant que possible à l'abri du contact de l'air, et on lave avec de l'eau additionnée de quelques gouttes de sulfure d'ammonium. Le précipité contient de petites quantités des sulfures du fer et du cobalt. Il est traité encore humide par l'acide chlorhydrique étendu; le *sulfure de cobalt* resté indissous est filtré et, par calcination au contact de l'air, il est transformé en oxyde salin de cobalt (Co^3O^3). (Le nickel n'étant qu'en petite quantité on se contente d'un essai qualitatif pour ce métal.) La solution de manganèse et de fer est dépouillée par chauffage de l'hydrogène sulfuré qu'elle renferme, puis elle est oxydée à l'aide de chlorate de potassium, le chlore libre est éliminé au moyen d'un peu d'alcool et les deux métaux sont séparés par précipitations répétées à l'aide d'acétate de sodium, après quoi le *fer* est dosé sous forme d'oxyde ferrique et le *manganèse* à l'état d'oxyde salin.

Dans le filtratum du précipité produit le sulfure d'ammonium, on dose, d'après les indications données antérieurement, le *calcium*, le *magnésium* et les *métaux alcalins*.

3. — **Boue Weldon.**

Voy. p. 81.

C. — NICKEL ET COBALT

Nous avons à nous occuper ici des minerais de cobalt et de nickel, des speiss de cobalt (voy. 277), des silicates hydratés de nickel et de magnésium (garniérite). Il y a aussi à tenir compte, indépendamment du nickel et du cobalt, du cuivre, de l'aluminium, du fer, du manganèse. Le nickel cubique est également analysé d'après les indications que nous allons donner. Pour la pyrite magnétique (pyrrhotine) nické-lifère, voy. la page 277.

Nickel. — On dissout 5 grammes dans 50 centimètres cubes d'acide azotique (densité 1,2), on évapore avec 10 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce qu'il se dégage des vapeurs d'acide sulfurique, on reprend avec de l'eau, on filtre l'acide silicique et on essaie ce dernier avec l'acide fluorhydrique. Du filtratum, on sépare le cuivre par l'hydrogène sulfuré et on transforme le sulfure en oxyde cuivrique par calcination.

On porte le volume du filtratum à 250 centimètres cubes et sans s'occuper de l'hydroxyde ferrique qui s'est séparé, on dose par électrolyse le cobalt et le nickel dans 100 centimètres cubes, puis on sépare les deux métaux d'après les méthodes indiquées précédemment (p. 278 et 279) ou d'après le procédé par agitation avec le sulfocyanure d'ammonium que nous allons décrire.

Dans 100 autres centimètres cubes, on précipite le fer par l'ammoniac après oxydation par l'acide azotique, on recommence la précipitation encore deux fois et l'on pèse sous forme d'oxyde ferrique.

On aura aussi à s'occuper éventuellement de l'arsenic, de l'étain, du soufre et d'autres métaux, comme le magnésium.

Séparation du cobalt et du nickel d'après le procédé par agitation avec du sulfocyanure d'ammonium.

Principe. — Les sels cobalteux donnent avec les sulfocyanures alcalins des combinaisons complexes colorées en bleu, $R^2Co(SAz)^x - xH^2O$, qui sont solubles dans un grand nombre de corps organiques, et les sels de nickel, dans les mêmes conditions d'expérience, donnent des sels doubles, qui sont moins stables et ne se dissolvent pas dans les dissolvants nommés.

Un mélange d'un sel de cobalt avec un sel de nickel peut, par conséquent, après addition de sulfocyanure d'ammonium être séparé par agitation avec un mélange d'alcool amylique et d'éther, de telle façon

que le sel de cobalt passe dans le mélange éthero-amylique, tandis que le sel de nickel s'en sépare. On se sert pour la séparation de l'appareil de ROTHE, décrit à la page 435.

Mode opératoire. — La solution, qui doit contenir les deux métaux sous forme d'azotates, mais pas d'acide libre, est mélangée avec environ 10 grammes de sulfocyanure d'ammonium, elle est ensuite évaporée au bain-marie à 15-20 centimètres cubes (en présence de 0,3-0,5 gr. des deux métaux, autrement à un plus petit volume) et la solution bleue est versée dans l'appareil à agitation.

Le volume ne doit pas s'élever à plus de 40 centimètres cubes. On ajoute 75 centimètres cubes d'un mélange de 25 volumes d'éther et de 1 volume d'alcool amylique, on agite et on sépare les deux couches comme il a été indiqué. Si c'est nécessaire, l'agitation est renouvelée avec 30-40 centimètres cubes du mélange, jusqu'à ce que celui-ci ne se colore plus en bleu¹.

Dosage du nickel. — La solution extraite est évaporée au bain-marie dans une capsule en porcelaine jusqu'à siccité ; le résidu est chauffé d'abord avec précaution sur la tour de FINKNER, ensuite pendant dix minutes sur le brûleur à six trous, afin de détruire les sels ammoniacaux (sous une hotte tirant bien), il est mis en digestion au bain-marie pendant dix minutes avec 10 centimètres cubes d'acide azotique, puis les produits de décomposition charbonneux sont séparés par filtration et le nickel est dosé par électrolyse ou d'après la page 235.

Dosage du cobalt. — La solution extraite est mélangée dans l'appareil à agitation avec 15-20 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu (1 : 5). Le sel complexe est ainsi dédoublé : il se produit une solution aqueuse de sulfate de cobalt colorée en rose, qui se sépare. On fait écouler celle-ci, on évapore au bain-marie dans une capsule et l'on dose le cobalt par électrolyse, ou, après précipitation, au moyen du brome et d'hydroxyde de sodium, par chauffage dans un courant d'hydrogène².

Séparation du zinc et du nickel d'après le procédé par agitation avec le sulfocyanure d'ammonium. — La solution des deux métaux, aussi neutre que possible (et qui doit être absolument exempte d'acide azotique), est mélangée avec 12 grammes de sulfocyanure d'ammo-

¹ Avec de très petites quantités de cobalt, il est nécessaire de répéter l'agitation, après addition d'une nouvelle quantité de sulfocyanure.

² En présence de fer, voyez plus loin.

nium (le volume doit s'élever tout au plus à 50 centimètres cubes) et agitée de la façon indiquée précédemment¹.

Le zinc passe dans le mélange éthéro-amylique. Après séparation dans l'appareil, on sépare par distillation l'éther et l'alcool, on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique et on précipite par le carbonate de sodium d'après la page 229.

Après destruction des sulfocyanures, le nickel est séparé comme il a été indiqué plus haut².

Exemples de l'application de la méthode par le sulfocyanure d'ammonium.

Minerais de nickel. — On désagrège par le brome et l'acide azotique (voy. p. 262), on évapore avec de l'acide chlorhydrique, on précipite le cuivre, le plomb et l'arsenic par l'hydrogène sulfuré, le fer par l'acétate de sodium et l'on précipite le nickel et le cobalt à l'état de peroxydes. On dissout ceux-ci dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfureux, on évapore et on sépare comme il a été indiqué.

Monnaies de nickel. — On dissout dans l'acide azotique, on évapore avec de l'acide chlorhydrique, on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré, on évapore et on agite. La solution éthéro-alcoolique peut contenir du nickel, ainsi que du fer. On évapore, on reprend en ajoutant 3 grammes de sulfocyanure d'ammonium et on extrait de nouveau avec 50 centimètres cubes du mélange. La solution aqueuse de nickel est réunie à celle qui a été obtenue en premier lieu et l'extrait éthéro-alcoolique est mélangé avec quelques gouttes d'une solution de carbonate de sodium à 5 p. 100. Le fer est ainsi précipité. On filtre, on dissout dans l'acide chlorhydrique et on dose par le procédé iodométrique. Pour le dosage du nickel et du cobalt, voy. plus haut.

Argentan, nickeline. — On dissout dans l'acide azotique, on évapore avec de l'acide chlorhydrique, on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré, on évapore le filtratum à siccité et on opère comme il a été expliqué plus haut.

Couleurs de cobalt.

Outremer de cobalt (bleu de cobalt, bleu Thénard). — C'est une

¹ S'il y a encore une trace d'acide libre, la séparation des couches ne se fait pas bien, on mélange alors avec quelques gouttes d'une solution de carbonate de sodium à 2 p. 100, ce qui fait disparaître immédiatement cet inconvénient.

² Avec cette méthode, le fer passe dans la solution éthéro-alcoolique avec le zinc. On le dose, après calcination de l'oxyde de zinc, par la méthode iodométrique, qui est la plus convenable dans ce cas. Le cobalt se trouve également dans la solution de zinc, il colore l'oxyde de zinc en verdâtre et après dissolution de ce dernier il peut être précipité par l'azotite de potassium.

combinaison d'oxyde d'aluminium et d'oxyde cobalteux, qui contient quelquefois de l'acide phosphorique ou de l'acide arsénique. L'outremer de cobalt doit être désagrégé avec du sulfate acide de potassium.

Cœruléum (cœline). — Cette couleur renferme de l'acide stannique, de l'oxyde cobalteux et du gypse. On désagrège avec du carbonate de sodium et du soufre. L'acide sulfurique est dosé dans une prise d'essai particulière désagrégée par le carbonate de sodium et le carbonate de potassium.

Smalts. — Silicates de cobalt avec potasse, soude et alumine. Voy. Silicates indécomposables par les acides. Il y a aussi à s'occuper du nickel, du bismuth, du fer et de l'arsenic.

Vert de cobalt (vert de Rinmann). — Il contient de l'oxyde de zinc et de protoxyde de cobalt.

D. — ZINC ET COMBINAISONS DE ZINC

1. — Minerais de zinc.

a) *Smithsonite, zinc carbonaté*. — Mélangé avec de la chaux, de l'argile, de l'hématite brune, mais surtout avec du zinc silicaté, ce minéral constitue la *calamine*, dont l'analyse à l'état pur est celle d'un carbonate et à l'état impur celle d'un silicate décomposable par les acides.

b) *Calamine siliceuse*. — Voy. p. 393.

c) *Blende*. — Outre le sulfure de zinc, il y a lieu de tenir compte du fer, du manganèse, du plomb, du cuivre et du cadmium (même si le minerai est exempt des minéraux qui accompagnent la blende dans ses gisements). Elle est bien oxydée par l'eau régale.

Séparation du cuivre et du cadmium par le cyanure de potassium et l'hydrogène sulfuré. — La solution faiblement acide des deux métaux (le mélange des sulfures est préalablement complètement oxydé par l'acide azotique et la solution est évaporée) est traitée par l'hydrate de potassium ou de sodium exactement jusqu'à l'apparition d'un précipité; on mélange avec une solution aqueuse fraîchement préparée de cyanure de potassium, jusqu'à ce que le précipité qui se produit tout d'abord se redissolve, et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré.

Le précipité de sulfure de cadmium est lavé d'après la page 248 et transformé en sulfate de cadmium.

Le filtratum est d'abord décomposé à froid par l'acide azotique (sous

une hotte tirant bien), afin de détruire la combinaison complexe de cuivre et il est ensuite évaporé complètement au bain-marie, en vue de l'expulsion de l'acide cyanhydrique. On chauffe ensuite le résidu avec un peu d'acide sulfurique et on dose le cuivre par électrolyse ou sous forme de sulfure.

Dosage volumétrique du zinc par le sulfure de sodium. — Le principe de cette méthode a déjà été exposé à la page 122.

La *solution de sulfure de sodium* employée pour le titrage est préparée par dissolution dans l'eau de 40 grammes du sel cristallisé ($\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$) et complétant le volume à 1 litre. Le titre de la solution n'est pas établi; il doit par suite être fixé à nouveau avant chaque expérience; on emploie dans ce but une dissolution aqueuse de 1,5-2 grammes de sulfate de potassium et de zinc ($\text{K}_2\text{Zn} [\text{SO}_4]_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$) et l'on procède comme il va être décrit.

1 gramme de la blende est traité par l'eau régale d'après la page 262, la solution est évaporée à siccité, le résidu traité par de l'eau avec addition de 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique est dissous, à l'exception de la gangue qui s'est séparée, et après avoir ajouté une quantité suffisante d'acide chlorhydrique (voy. p. 227), on précipite par l'hydrogène sulfuré. Le filtratum du précipité produit par l'hydrogène sulfuré est évaporé, puis oxydé par l'acide azotique, évaporé de nouveau et le fer est ensuite précipité par l'acétate de sodium. Sans filtrer l'acétate ferrique basique, on étend le mélange à 500 centimètres cubes. 100-200 centimètres cubes de la solution filtrée sur un filtre à plis sec sont ensuite mélangés, après addition d'ammoniaque et en agitant vivement, avec du sulfure de sodium, jusqu'à ce que tout le zinc soit précipité sous forme de sulfure. On reconnaît la fin de la réaction à ce qu'une goutte prélevée sur la solution aussi claire que possible surnageant le précipité donne une tache brune avec le papier au plomb¹.

2. — Zinc.

Il faut s'occuper en première ligne, lors de l'analyse, du plomb, du cadmium, du fer, du soufre et de l'arsenic; l'antimoine, l'étain, le

¹ Cette méthode ne donne que des résultats approximatifs. Elle n'est pas applicable en présence de manganèse, de cobalt, de nickel, etc. Pour préparer le *papier au plomb*, on imprègne du papier à filtrer avec de l'acétate de plomb, on le plonge, lorsqu'il n'est plus que peu humide, dans du carbonate d'ammonium et on le fait sécher à l'air. Pour un essai à la touche, on pose le papier sur une plaque de verre, on place sur celui-ci, en l'y appliquant exactement, du papier à filtrer pur (qui joue le rôle de filtre pour le sulfure entraîné avec la solution) et on appuie légèrement la baguette de verre sur le papier supérieur.

nickel, le cobalt, le manganèse, le phosphore, le carbone et le silicium se rencontrent moins fréquemment. Pour le dosage, il faut opérer sur de grandes quantités, sur 30 grammes environ. La séparation des corps étrangers découle des indications données précédemment.

3. — Poussière de zinc.

C'est un mélange de zinc très divisé avec de l'oxyde de zinc, qui peut aussi contenir de l'arsenic, du plomb, du cadmium, du fer, des particules de minerai et du charbon.

L'analyse complète découle des indications précédentes.

Méthode volumétrique pour la détermination de la teneur en poussière de zinc. — On détermine l'action réductrice sur une solution de bichromate de potassium de richesse connue et on titre en retour avec un excès de solution de bichromate de potassium, puis on acidifie avec de l'acide sulfurique dilué et on procède d'après la page 83 et suivantes.

4. — Alliages de zinc.

Laiton, tombac, voy. p. 228; le zinc aigre contient du fer et du plomb.

5. — Sels de zinc.

Sulfate de zinc. — Le sulfate de zinc, $ZnSO_4 + 7H_2O$, peut contenir de petites quantités de cuivre, de cadmium, de fer, de calcium, de magnésium, qu'il faudra éventuellement doser. Le *blanc de zinc* peut renfermer du plomb, du fer, du cadmium. Le *lithopone*, mélange de sulfure de zinc et de sulfate de baryum est décomposé par ébullition avec de l'acide chlorhydrique étendu. L'hydrogène sulfuré peut être dosé par le procédé iodométrique ou d'après la page 228; les métaux sont dosés dans la solution, le sulfate de baryum est lavé et pesé.

E. — ALUMINIUM ET COMBINAISONS D'ALUMINIUM

1. — Sels d'aluminium.

Alun, voy. p. 296; *outremer*, voy. p. 371.

2. — Aluminium.

a) *Silicium.* — α) Teneur totale : Dans une grande capsule en platine munie d'un couvercle de même métal, 2-4 grammes de copeaux d'aluminium sont mélangés avec six fois leur poids d'hydrate de potassium et

50 centimètres cubes d'eau chaude. Il se produit alors une réaction tumultueuse, que l'on modère éventuellement en mettant la capsule dans de l'eau froide; lorsqu'elle est terminée, on chauffe jusqu'à dissolution complète. On lave le couvercle avec de l'acide chlorhydrique et on évapore jusqu'à siccité — en chauffant à la fin sur la tour de FINCKNER. On sépare ensuite l'acide silicique comme à l'ordinaire et on l'essaie avec l'acide fluorhydrique.

2) Dosage du *silicium métallique* (qui se comporte comme le graphite dans le fer brut). — Dans une capsule en porcelaine profonde, on dissout 4 grammes dans l'eau régale (30 cm³ HAzO³ à 1,35 de densité et 70 cm³ HCl à 1,16 de densité), on chauffe à la fin, on ajoute en faisant bouillir 30 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, on chasse l'acide en chauffant au bain-marie, on étend avec 230 centimètres cubes d'eau, on filtre et on lave. Le résidu formé d'acide silicique et de silicium est traité par l'acide fluorhydrique et une goutte d'acide sulfurique, il est évaporé avec précaution, le résidu brun de silicium est oxydé par calcination au contact de l'air et pesé. α SiO² — β SiO² = Si combiné.

b) *Fer*. — Dans un ballon d'un demi-litre, on met 3 grammes du métal avec 50 centimètres cubes d'hydrate de potassium à 40 p. 100, on achève la dissolution en chauffant, on ajoute 200 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu (densité 1,16) et l'on fait bouillir jusqu'à clarification, après quoi on titre avec le permanganate de potassium.

c) *Aluminium*. — On dissout 2 grammes de copeaux du métal avec 6 grammes d'hydrate de potassium et 75 centimètres cubes d'eau, on étend à 200 centimètres cubes et l'on fait bouillir 50 centimètres cubes de la solution claire avec 20 grammes d'azotate d'ammonium. L'hydroxyde d'aluminium séparé par filtration est calciné et après la pesée essayé pour acide silicique.

Lorsqu'il s'agit d'analyses exactes, il faut tenir compte des substances suivantes : a) Carbone. Il peut être dosé par combustion avec l'acide chromique et l'acide sulfurique (voy. p. 424). b) Arsenic, plomb, cuivre, phosphore, azote et soufre. c) Sodium. Après séparation des autres métaux, il peut être pesé sous forme de sulfate (en se servant de vases en platine et d'ammoniaque tout à fait pure).

3. — Alliages d'aluminium.

Ferroaluminium. — On dissout dans l'acide et on opère comme il a été indiqué pour les minerais de fer. — *Bronzes d'aluminium*.

Voy. Alliages de cuivre. — *Aluminium et manganèse*. On dissout dans l'acide chlorhydrique, on évapore avec de l'acide sulfurique, on précipite le fer avec de l'oxyde de zinc et on titre le manganèse avec le permanganate de potassium (voy. p. 75) ou on opère d'après la page 79. — *Aluminium et magnésium (magnalium)*. On dissout dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique, on sépare l'acide silicique et, après précipitation par l'hydrogène sulfuré, on dose dans des parties aliquotes : 1° le fer par le permanganate de potassium ; 2° la somme du fer et de l'aluminium par précipitation avec l'acétate d'ammonium et 3° dans le filtratum de 2° le magnésium par le phosphate de sodium et d'ammonium.

F. — COMBINAISONS DU CHROME

1. *Oxyde chromique, sels chromiques*. — On opère pour le dosage du chrome d'après la page 86, 3 ; on peut aussi procéder de la manière suivante : 5 grammes du sel chromique, de l'alun de chrome, par exemple, sont dissous dans 100 centimètres cubes d'eau environ, le liquide est fortement sursaturé par l'hydrate de sodium et à la solution bouillante il est ajouté d'une solution de permanganate de potassium une quantité suffisante pour que le liquide offre une coloration rouge bien évidente. Après une nouvelle ébullition de dix minutes environ, on réduit l'excès du permanganate en ajoutant du papier à filtrer désagrégé par une ébullition de cinq minutes avec de l'eau, on filtre afin d'isoler les oxydes supérieurs du manganèse qui se sont séparés, on lave avec une solution d'hydrate de potassium à 1 p. 100, on acidifie le filtratum et on titre d'après la page 86.

2. *Lessives chromiques*. — Elles proviennent principalement de la fabrication de l'alizarine ; elles sont analysées d'après la page 86, en employant 25 grammes de chlorate de potassium pour 5 grammes de substance.

3. *Fer chromé ou chromite*. — Voy. p. 405.

4. *Chromates de potassium et de sodium*. — On peut — après neutralisation de la solution aqueuse avec de l'ammoniaque, si c'est nécessaire — précipiter le chrome par l'azotate mercurieux, le transformer en oxyde chromique, et, dans le filtratum, après précipitation de l'excès de mercure par l'hydrogène sulfuré, doser le potassium ou le sodium sous forme de sulfate. On précipite l'acide sulfurique qui peut être présent (à l'état de sulfate) au moyen du chlorure de baryum, après avoir réduit l'acide chromique par l'acide chlorhydrique et l'alcool, et

expulsé complètement ce dernier par ébullition. Dosage volumétrique du chrome : voy. p. 85 ou 95 et 121.

5. *Chromate de plomb*. — Indépendamment du chromate de plomb naturel, dont l'analyse a été décrite à la page 409, il y a lieu de considérer le produit obtenu artificiellement, qui se rencontre dans le commerce sous les noms de *jaune de chrome*, de *rouge de chrome*, etc. Il contient fréquemment du sulfate de baryum, de l'argile, du sulfate de plomb, du plâtre et de la craie. Si pour l'analyse on procède comme il est indiqué à la page 414, les deux premiers corps restent entièrement avec le chlorure de plomb, tandis que le sulfate de plomb et le plâtre ne restent que s'ils sont en grande quantité. Le carbonate de calcium se dissout complètement avec effervescence. — On traite à froid le chlorure de plomb impur par le carbonate de potassium, on filtre le résidu et après le lavage on ajoute de l'acide azotique étendu. L'argile et le sulfate de baryum restent, tandis qu'il se trouve dans la dissolution du plomb et du calcium, qui doivent être séparés par l'hydrogène sulfuré. Le filtratum alcalin obtenu après le traitement par le carbonate de calcium peut, après acidification avec de l'acide chlorhydrique, etc. être précipité par le chlorure de baryum pour le dosage de l'acide sulfurique. — Dans le filtratum du résidu obtenu lors du traitement par l'acide chlorhydrique, on essaie d'abord pour plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré, on précipite ensuite le chrome par l'ammoniaque et on essaie le liquide filtré pour calcium. — Le dosage volumétrique du chrome a lieu comme en 4.

G. — ARSENIC, ANTIMOINE, ÉTAÏN

1. — Arsenic.

Minerais et produits métallurgiques. — L'arsenic natif (cobalt à mouches, arsenic noir) contient aussi de l'argent, du cobalt, du nickel, du fer. La löllingite, FeAs_2 et la leucopyrite, Fe^2As_3 , le mispickel, FeAsS (voy. p. 270), la smaltine ou cobalt arsénical, CoAs_2 , la cobaltine ou cobalt gris, CoAsS_2 , les cuivres gris (voy. p. 291) sont les minerais contenant de l'arsenic.

Alliages. — Si l'arsenic doit être dosé dans le *plomb stanneux* ou les *alliages d'antimoine et d'étain*, on le sépare par distillation d'après la page 274. Le *plomb de chasse* (plomb avec 0,2-0,8 p. 100 d'arsenic), est décomposé par l'acide azotique, le plomb est séparé sous forme de sulfate et dans le filtratum l'arsenic est, après réduction par l'acide sulfureux, précipité par l'hydrogène sulfuré.

Sulfures. — Le *réalgar*, As_2S_3 , et l'*orpiment*, As_2S_3 , sont analysés d'après la page 269. Lorsqu'on dissout le trioxyde d'arsenic (acide arsénieux) dans l'acide chlorhydrique, il reste le trisulfure d'arsenic qu'il peut contenir. Pour l'analyser voy. p. 105. — Vert de Schweinfurt, voy. p. 463.

2. — Antimoine.

Minerais. — *Stibine*, voy. p. 283. Indépendamment du plomb, on y trouve aussi fréquemment du cuivre, de l'arsenic et du fer; voy. alors p. 242. Galène antimonifère, sulfure d'antimoine du commerce (antimoine cru), voy. p. 283.

Antimoine métallique. — Il y a lieu de considérer l'arsenic, le cuivre, le plomb, le fer, quelquefois aussi le bismuth, le nickel, le cobalt et le soufre (voy. les indications relatives aux alliages et aux sulfures).

Alliages. — *Plomb dur* ou *aigre*, plomb et antimoine, voy. p. 249. *Métal blanc*, antimoine et étain. voy. p. 253. S'il y a beaucoup d'étain, on décompose dans la nacelle en porcelaine par chauffage dans un courant de chlore. L'étain, l'antimoine, le bismuth, le mercure et l'arsenic sont entraînés. Le cuivre, le plomb, le fer restent. Le distillatum est traité par le polysulfure d'ammonium. L'arsenic, l'antimoine, l'étain entrent en dissolution sous forme de sulfosels. On précipite par l'acide, on oxyde les sulfures, on isole l'arsenic par distillation et on sépare l'antimoine et l'étain comme il est expliqué à la page 253. Le sulfure de mercure et le sulfure de bismuth sont séparés par ébullition avec de l'acide azotique. Le sulfure de mercure restant est oxydé par l'eau régale, le mercure est précipité et pesé sous forme de chlorure mercurieux. La solution contenant le bismuth est précipitée par le carbonate d'ammonium, le carbonate est calciné et le bismuth pesé sous forme de trioxyde (sesquioxyde). — Séparation du plomb, du cuivre, du fer, voy. p. 255.

Tartrate d'antimoine et de potassium (émétique). — Dosage volumétrique de l'antimoine, voy. p. 106. On précipite aussi par l'hydrogène sulfuré et on dose l'antimoine d'après la page 250 ou 283.

3. — Étain.

Cassitérite, voy. p. 400. — *Scories d'étain.* Le métal présent est éliminé par lévigation. Ce sont des silicates qui sont décomposables par l'eau régale. Après séparation de l'acide silicique, on précipite l'étain

par l'hydrogène sulfuré (voy. p. 393). — *Étain*. Les sortes les plus pures contiennent des traces de plomb, de cuivre et de fer; l'étain ordinaire renferme aussi de l'arsenic, de l'antimoine, du tungstène, du molybdène, du bismuth, du zinc (voy. Alliages, p. 221).

Alliages d'étain, voy. p. 237, 240, 253. *Étain phosphoreux* (avec 4-10 p. 100 de phosphore environ). On oxyde avec l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium, on précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré et on transforme le sulfure stannique en oxyde stannique. Dans le filtratum, l'acide phosphorique est précipité par la mixture de magnésie. *Bronze phosphoreux*, voy. p. 462.

Fer-blanc. — 2,3 grammes sont chauffés doucement dans un courant de chlore, jusqu'à ce que le résidu soit uniformément brun. Dans le distillatum, on précipite l'étain à l'état de sulfure stannique et on transforme celui-ci en oxyde stannique.

H. — COMBINAISONS DU MERCURE

Minerais. — *Cuivres gris*, voy. p. 294. Le *cinabre*, HgS, contient généralement de la chaux, de l'argile, de l'oxyde ferrique et des matières bitumineuses. Pour doser le mercure, on traite par l'acide chlorhydrique, qui dissout le carbonate calcaire, etc., on filtre, on décompose le résidu par l'eau régale et on évapore.

a) *Précipitation du mercure à l'état de sulfure et dosage sous cette forme*. — On précipite par l'hydrogène sulfuré (en présence d'acide azotique, à froid et en liqueur étendue), on rassemble le précipité dans le creuset de Gooch, on dessèche à 110-120°. On élimine le soufre qui peut être présent, comme il a été indiqué à la page 247 pour le sulfure de bismuth⁴.

b) *Précipitation et dosage du mercure sous forme de chlorure mercurieux*. — On précipite par l'acide phosphoreux d'après la page 292.

En présence de cuivre, on emploie la méthode b et on dose le métal dans le filtratum du chlorure mercurieux. Les autres métaux se trouvent dans le filtratum de la précipitation par l'hydrogène sulfuré.

c) *Dosage du mercure sous forme de métal*.

1. *Par voie sèche*. — Un tube à combustion d'environ 50 centimètres

⁴ Les sels mercurieux doivent toujours être préalablement oxydés (le mieux par l'eau de chlore ou de brome), si cette méthode doit être employée.

de longueur, fermé à un bout, est d'abord chargé sur une longueur de 7 centimètres environ avec du carbonate manganeux, puis avec un peu de chaux caustique granulée. Viennent ensuite un mélange de la substance avec de la chaux en poudre fine (environ 6 cm.) et enfin une nouvelle quantité de chaux granulée et, à 10 centimètres environ de l'extrémité ouverte, un tampon d'amiante. On étire le tube en une pointe se rétrécissant graduellement, on le courbe par en bas à 10 centimètres environ de son extrémité sous un angle de 120° , on place le tout dans un fourneau à combustion et on fait plonger la pointe ouverte de 2 à 3 millimètres dans de l'eau contenue dans un ballon d'ERLENMEYER.

On chauffe doucement d'avant en arrière et finalement on expulse le reste des vapeurs de mercure à l'aide de l'acide carbonique produit par la décomposition du carbonate, qui dans ce but est chauffé avec beaucoup de précaution. Le mercure se condense dans la partie recourbée du tube, qui doit être maintenue froide. Lorsque tout a été expulsé, on coupe le tube sur la courbure, on fait tomber tout le mercure dans le ballon à l'aide de la fiole à jet, puis de ce dernier¹ dans un creuset de porcelaine pesé, on élimine l'eau adhérente en l'absorbant avec du papier à filtrer, on dessèche dans l'exsiccateur au-dessus d'anhydride phosphorique et on pèse.

2. *Par voie humide.* — La solution fortement chlorhydrique qui ne doit pas contenir d'acide azotique est mélangée avec une solution claire de chlorure stanneux, jusqu'à ce que le précipité primitivement blanc soit complètement réduit en mercure. On réunit tout en un globule, on lave d'abord avec de l'acide chlorhydrique étendu jusqu'à disparition de l'étain et on procède comme il a été indiqué en 1.

Amalgames. — On peut en éliminer le mercure par chauffage. Avec l'*amalgame d'étain*, il reste de l'oxyde stannique, avec l'*amalgame d'argent*, il reste de l'argent. Pour doser le mercure directement, on peut dissoudre l'amalgame d'étain dans l'eau régale et précipiter le mercure par le chlorure stanneux. On dissout l'amalgame d'argent dans l'acide azotique concentré, on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique et dans le filtratum du chlorure d'argent on précipite le mercure par l'hydrogène sulfuré. L'*amalgame de sodium* est décomposé par un traitement prolongé avec de l'eau dans un ballon jaugé ; lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, on étend jusqu'à la marque et dans une partie aliquote on dose le sodium par la méthode volumétrique

¹ En ajoutant une très petite quantité d'acide chlorhydrique, on favorise la réunion en un globule.

d'après les indications données à la page 137, 4. Si le mercure doit être pesé, on procède, après le lavage avec de l'acide chlorhydrique étendu, comme il a été expliqué en 1.

J. — COMBINAISONS D'ARGENT

Minerais d'argent. — Argents rouges (pyrargyrite, proustite, miargyrite) voy. p. 289, cuivres gris, voy. p. 291, galène argentifère, voy. p. 282.

Alliages de l'argent, voy. p. 222. — Relativement au dosage de l'argent par voie sèche, nous renverrons aux ouvrages spéciaux sur l'art de l'essayeur.

K. — PLOMB ET COMBINAISONS DE PLOMB

1. — Minerais de plomb.

Galène, voy. p. 282; plomb vert et plomb brun ($3 \text{Pb}^3 [\text{PO}^3]^2 + \text{PbCl}^2$), voy. p. 339; cérusite ou plomb blanc, PbCO^3 , voy. p. 341; anglésite, PbSO^4 , voy. p. 296; crocoïse ou plomb rouge, voy. p. 409; wulfénite ou plomb jaune, p. 412; vanadinite, voy. p. 416; la schéelitine ou stoltzite, Pb^2TuO^4 , voy. p. 414.

2. — Plomb, plomb mou, plomb raffiné.

Les métaux étrangers qui se rencontrent ou peuvent se rencontrer dans le plomb sont les suivants : argent, cuivre, fer, arsenic, antimoine, nickel, bismuth, cadmium, zinc, manganèse et soufre, parmi lesquels les quatre premiers sont en proportion prédominante, bien que leur quantité soit très faible dans le plomb raffiné.

La teneur en argent est généralement déterminée par voie sèche. On obtient des résultats aussi exacts en dissolvant 200 grammes du métal avec une quantité d'acide azotique, telle que 5-10 grammes restent indissous. Tout l'argent est contenu dans ce résidu. On le dissout dans l'acide azotique et on ajoute une solution de chlorure de plomb, qui précipite le chlorure d'argent.

Pour doser les métaux étrangers, on dissout une grande quantité dans l'acide azotique et on précipite le plomb par l'acide sulfurique. Le liquide est évaporé jusqu'à ce qu'il ne reste plus que de l'acide sulfurique. On étend, on ajoute un peu d'alcool et on sépare ainsi le reste du sulfate de plomb. Après volatilisation de l'alcool, on précipite le cuivre, l'antimoine, le bismuth et le cadmium au moyen de l'hydrogène

sulfuré et on les sépare comme il a été indiqué précédemment. Le fer, le nickel et le zinc sont contenus dans le filtratum.

De petites quantités de soufre peuvent être dosées par chauffage de 100 grammes du métal dans un courant de chlore.

Alliages de plomb. — Voy. p. 233, 240, 241, 243, 248, 253.

Dosage électrolytique du plomb sous forme de peroxyde. — La solution, qui ne doit pas contenir de combinaisons du chlore et seulement peu d'acide sulfurique et 20 volumes p. 100 d'acide azotique (à 1,38), est électrolysée à 40-60° avec $ND_{100} = 1,5 - 1,7$ ampères et 2,3 — 2,7 volts de tension. On emploie comme anode une capsule en platine dépolie¹, sur les parois de laquelle le précipité adhère solidement. Si après avoir ajouté de l'eau dans la capsule, celle-ci ne noircit plus, on interrompt le courant, on décante la solution, on lave trois fois à l'eau bouillante, une fois à l'alcool absolu, on dessèche au bain d'air pendant une demi-heure à 180-190° et on pèse au bout d'une demi-heure².

D'après ce procédé, le plomb peut être séparé d'avec l'antimoine, le cuivre, le cadmium, le nickel, le cobalt, le zinc, le fer, le manganèse et l'aluminium.

3. — Mattes de plomb, speiss de plomb et scories de plomb.

Les mattes et les speiss sont analysés par décomposition dans un courant de chlore, d'après la page 295. Les scories sont décomposées par l'acide azotique ou l'acide fluorhydrique comme il a été indiqué (voy. p. 393).

4. — Oxydes du plomb.

a) *Litharge*, PbO . — Elle contient ordinairement de l'acide carbonique, de l'acide silicique, de l'oxyde cuivrique, de l'oxyde ferrique. — Un échantillon desséché à 100° est calciné dans un creuset de porcelaine. Différence de poids = CO^2 . — Si on dissout un deuxième échantillon dans l'acide azotique, la silice se sépare; dans le filtratum, on précipite le plomb par l'acide sulfurique, puis le cuivre par électrolyse et enfin le fer sous forme d'hydroxyde ferrique. Il faut aussi s'occuper de l'arsenic, de l'antimoine, de l'aluminium.

b) *Minium*, Pb^2O^2 . — Une légère calcination fait connaître la perte

¹ Le dépolissage est produit au moyen d'un jet de sable.

² On nettoie la capsule en dissolvant le dépôt avec de l'acide oxalique et de l'acide azotique.

de poids résultant de la transformation en PbO , c'est-à-dire la teneur en oxygène disponible. On peut la déterminer par la méthode volumétrique, d'après la page 96. On dose les autres substances comme en *a* (lors de la dissolution dans l'acide azotique, on ajoute une trace d'acide oxalique, pour réduire le peroxyde de plomb, qui sans cela reste indissous).

c) *Peroxyde de plomb*, PbO^2 . — Essai volumétrique d'après la page 96.

On peut aussi analyser le minium et le peroxyde de plomb de la manière suivante : On mélange 5 grammes des oxydes avec 12 grammes d'iodure de potassium dissous dans un peu d'eau, on ajoute 90-100 grammes d'acétate de potassium et 50 centimètres cubes d'acide acétique à 50 p. 100 et avec de l'eau on étend la solution à 250 centimètres cubes.

Elle ne doit pas alors contenir d'iodure de plomb indissous. Dans 50 centimètres cubes, on dose l'iode libre par l'hyposulfite de sodium (voy. p. 95, 3).

5. — Sels de plomb.

Chromate de plomb. — Voy. F. Combinaisons du chrome, 5, et p. 414.

Carbonate de plomb (blanc de plomb). — On dose l'acide carbonique par calcination. Lors du traitement par l'acide azotique, il reste le sulfate de baryum qui a pu être ajouté. Après précipitation du plomb par l'hydrogène sulfuré, on essaie pour aluminium, calcium, etc.

L. — CUIVRE ET COMBINAISONS DE CUIVRE

1. — Minerais de cuivre.

Chalkosine, Cu^2S , pyrite de cuivre ou chalkopyrite, $CuFeS^2$, cuivre panaché ou érubescite, $FeCu^2S^3$ avec plus ou moins de cuivre (44-70 p. 100), voy. p. 267, bournonite, $CuPbSbS^3$, wolfsbergite ou chalcotibite, $CuSbS^2$, voy. p. 290, cuivres gris, voy. p. 291.

2. — Cuivre affiné, cuivre raffiné et cuivre noir.

L'analyse a à s'occuper des métaux suivants : argent, plomb, bismuth, fer, nickel, cobalt, antimoine, arsenic, ainsi que du soufre et de l'oxygène. Les quantités de ces éléments sont généralement beaucoup plus grandes dans le cuivre noir que dans le cuivre affiné ; l'oxygène ne se rencontre que dans ce dernier.

a) *Dosage de tous les métaux*. — Deux échantillons de 25 grammes,

prélevés sur des fragments bien propres enlevés au ciseau, sont traités chacun dans un gobelet de verre à une chaleur modérée avec un mélange de 200 centimètres cubes d'eau et 175-180 centimètres cubes d'acide azotique (à 1,2 de densité), jusqu'à disparition de tout résidu métallique. On verse la solution (avec les particules qu'elle peut tenir en suspension) dans une capsule, on ajoute 25 centimètres cubes d'acide sulfurique pur concentré, que l'on a soin d'étendre préalablement avec un peu d'eau, on évapore au bain-marie à siccité et à la fin on chauffe jusqu'à complète volatilisation de l'acide sulfurique libre. Après le refroidissement, on couvre avec un verre de montre. On verse sur le résidu 20 centimètres cubes d'acide azotique (densité 1,2), puis on ajoute peu à peu et avec précaution 350 centimètres cubes d'eau et on chauffe le tout en agitant, jusqu'à ce que le sulfate de cuivre se soit dissous.

On précipite ensuite l'argent par une quantité d'acide chlorhydrique exactement suffisante pour cela (si la teneur en argent a été déterminée par coupellation, on calcule la quantité de l'acide chlorhydrique d'après le résultat obtenu), on laisse reposer vingt-quatre heures et sur un petit filtre on filtre le précipité (*a*), qui se compose de chlorure d'argent, de sulfate de plomb et de combinaisons d'antimoine. (La capsule, à laquelle il peut adhérer un peu de pentoxyde d'antimoine, doit être lavée avec de l'acide chlorhydrique bouillant et la solution ainsi obtenue doit, après dilution avec de l'eau être essayée pour antimoine au moyen d'hydrogène sulfuré. S'il se produit un précipité, on le réunit ultérieurement à la portion de l'antimoine fournie par *a*.)

De la solution, le cuivre est précipité par électrolyse avec $ND_{100} = 0,4$ ampère environ ; on doit toutefois, à peu près au bout de soixante-douze heures, avant que les dernières portions ne soient séparées (la solution peut encore être colorée légèrement en bleu), interrompre le courant, parce que son action prolongée pendant un temps trop long pourrait aussi amener la précipitation de l'antimoine et de l'arsenic. On lave sans interrompre le courant.

Sur l'anode, il se dépose habituellement du peroxyde de plomb noir. On la chauffe avec de l'acide chlorhydrique, on évapore la solution à sec dans une petite capsule en porcelaine avec de l'acide sulfurique, on calcine le résidu et on le traite par l'acide chlorhydrique, qui laisse le platine. La solution du sulfate de plomb est mise de côté, pour être employée ultérieurement (*b*).

On a traité de la même manière le deuxième échantillon de 25 grammes. En vue du traitement ultérieur, on réunit les liquides

séparés du cuivre précipité par électrolyse, liquide dont le volume s'élève pour chacun d'eux à 4 litres environ, et que l'on a préalablement fortement concentrés dans un ballon, on évapore au bain-marie et l'on chauffe le résidu presque jusqu'à élimination complète de l'acide libre. On le traite par l'acide chlorhydrique, on étend, on filtre — s'il s'est séparé de l'acide silicique (provenant des vases) — on chauffe à 75° et on fait passer au courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation. Au bout de vingt-quatre heures, on recommence le chauffage et le traitement par l'hydrogène sulfuré, après quoi on laisse reposer le tout à une douce chaleur. Le précipité contient le cuivre, le bismuth, l'antimoine et l'arsenic (*c*).

Avant de filtrer, on sursature par l'ammoniaque la solution contenant le plomb (*b*), on acidifie avec de l'acide azotique et on précipite par l'hydrogène sulfuré.

Sur un seul et même filtre, on porte d'abord le sulfure de plomb ainsi précipité et ensuite le liquide avec le précipité *c*.

Le contenu du filtre *a* (des deux échantillons) ayant été détaché, le filtre est chauffé dans un creuset de porcelaine avec de l'acide azotique fumant et un peu d'azotate d'ammonium, jusqu'à ce que la masse soit sèche; celle-ci est ensuite ajoutée à la masse principale et fondue avec du carbonate de sodium. Le produit de la fusion est épuisé avec de l'eau, les sulfures insolubles sont portés sur le filtre contenant déjà le précipité *c* et lavés d'abord avec une solution faible de sulfure de sodium et ensuite avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré. Ils contiennent le cuivre, l'argent, le plomb et le bismuth, tandis que l'antimoine et l'arsenic se trouvent dans le filtratum (*d*).

Les premiers sont arrosés sur le filtre, qu'il faut avoir soin de tenir couvert à l'aide d'un verre de montre, avec de l'acide azotique chaud, modérément concentré, et le filtre est lavé. Lorsqu'il a été desséché, on le brûle, on ajoute la cendre à la solution azotique, on chauffe celle-ci, on étend, on filtre et on traite de la manière suivante :

S'il n'y a que peu de plomb présent, on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique, on évapore le filtratum presque à sec avec de l'acide sulfurique, on étend, on ajoute un peu d'acide sulfurique, on chauffe, on laisse reposer pendant longtemps, puis on filtre le sulfate de plomb et dans le filtratum on sépare le cuivre et le bismuth par addition d'eau.

Dans le cas de la présence de grandes quantités de bismuth, on neutralise par le carbonate de sodium, on ajoute un excès de cyanure de potassium, on filtre les hydroxydes de plomb et de bismuth, du filtra-

tum, on précipite l'argent sous forme de cyanure, en acidifiant avec précaution par l'acide azotique, on évapore le liquide à sec avec de l'acide sulfurique, on traite le reste par l'acide chlorhydrique et l'eau, on filtre et on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré. Les oxydes de plomb et de bismuth sont dissous dans l'acide chlorhydrique, la solution est évaporée à un faible volume, après quoi on précipite le bismuth à l'état de chlorure basique, que l'on traite d'après la page 246. On précipite le liquide contenant le plomb par le sulfure d'ammonium et l'on transforme le sulfure de plomb en sulfate. (On peut aussi pour la séparation du plomb et du bismuth procéder comme il est indiqué à la page 244).

On acidifie le liquide *d* par l'acide sulfurique; les sulfures d'antimoine et d'arsenic qui se précipitent sont oxydés par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium, après quoi on ajoute de l'acide tartrique, on sursature par l'ammoniaque et on précipite par la mixture de magnésie. Dans le filtratum de l'arséniate ammoniaco-magnésien, on sépare l'antimoine par l'hydrogène sulfuré.

Le filtratum de *e*, qui contient le fer, le nickel et le cobalt, est évaporé, oxydé par l'acide azotique et précipité par l'ammoniaque. Le précipité d'hydroxyde ferrique est filtré, redissous et reprécipité plusieurs fois, afin de l'obtenir exempt de nickel et de cobalt. Les deux métaux sont ensuite précipités par électrolyse des liquides filtrés réunis, après concentration et addition d'oxalate d'ammonium, et ils sont séparés d'après la page 279 ou 443.

Le cuivre précipité par électrolyse peut contenir du bismuth, c'est-à-dire la portion qui se trouvait à l'état métallique dans le cuivre. Pour le doser, on dissout le produit de la précipitation du cuivre dans une quantité juste suffisante d'acide azotique à 1,2 de densité (1 partie dans 7 parties d'acide), on évapore la solution avec de l'acide chlorhydrique en ajoutant souvent de ce dernier, jusqu'à élimination de l'acide azotique, et on mélange le reste avec beaucoup d'eau bouillante. Au bout de vingt-quatre heures, on filtre l'oxychlorure de bismuth et on le dose d'après la page 246. Si l'on a pesé la quantité du cuivre séparé, on trouve celle du cuivre pur par différence.

Dosage du bismuth. — On dissout le cuivre dans l'acide azotique, on mélange à froid, goutte à goutte, en agitant fortement, avec une solution de carbonate de sodium, jusqu'à l'apparition d'un léger précipité (celui-ci contient tout le bismuth et peu de cuivre), on laisse reposer pendant une à deux heures — après avoir agité de nouveau — on filtre,

on dissout dans l'acide chlorhydrique et l'on précipite par l'eau, afin de traiter ultérieurement l'oxychlorure de bismuth d'après la page 246.

Si le traitement par l'acide azotique laisse un résidu, on fond ce dernier avec du carbonate de sodium et du soufre et on l'analyse séparément comme il a été indiqué.

*Dosage de l'arsenic et de l'antimoine*¹. — On dissout 10 grammes du métal dans 50 centimètres cubes d'acide azotique (densité 1,4), on étend la solution à 200-300 centimètres cubes, on mélange avec 0,15 gr. de fluorure de potassium et maintenant on ajoute alternativement en plusieurs portions 26,2 gr. d'iodure de potassium dissous et de l'acide sulfureux, en ayant soin, à la fin de la précipitation du cuivre, de procéder avec précaution, afin d'empêcher la redissolution de l'iodure de cuivre. On chauffe pendant dix minutes sur le bain-marie bouillant, on décante sur un filtre, on élimine l'acide sulfureux du filtratum avec de la solution d'iode, on y fait passer pendant longtemps un courant d'hydrogène sulfuré, on dissout dans l'acide chlorhydrique le précipité séparé par filtration, on ajoute de l'acide tartrique, on rend la liqueur fortement ammoniacale et, en ajoutant peu à peu de l'hydrogène sulfuré, on précipite les sulfures du plomb, du cuivre et du bismuth. On filtre ces sulfures, pour doser ensuite dans le filtratum l'arsenic et l'antimoine.

b) *Dosage des métaux se trouvant à l'état d'oxydes*. — Le cuivre, sous forme d'une lame mince, est arrosé avec de l'eau (au moins 100 centimètres cubes pour 1 gramme de cuivre) et on ajoute ensuite de l'azotate d'argent (la théorie exige pour 1 partie de cuivre 5,4 parties AgAzO_3 en nombre rond). Sans chauffer, on abandonne le tout, en agitant fréquemment, jusqu'à ce que le cuivre ait disparu.

Les métaux présents sous forme d'oxydes restent avec l'argent précipité, ainsi que l'antimoine et le bismuth. On dissout les corps séparés dans l'acide azotique, on précipite l'argent et ensuite l'antimoine, l'arsenic, le plomb, le bismuth et le cuivre (ce dernier se trouvait primitivement à l'état de Cu_2O) par l'hydrogène sulfuré. On essaie le filtratum pour fer et nickel.

c) *Dosage de l'oxygène*². — On emploie par ce dosage le cuivre

¹ La majeure partie du cuivre doit être éliminée, non par électrolyse, mais sous forme d'iodure cuivreux.

² Le cuivre contient quelquefois du protoxyde de nickel insoluble dans les acides, du protoxyde de cuivre ou une combinaison de ces oxydes avec l'antimoine sous forme de cuivre micacé (antimoniate de cuivre et de nickel).

sous forme de limaille, qui doit être dépouillée, avec soin de matière grasse, etc. On dessèche 30-50 grammes du métal, d'abord dans un courant d'air, puis en chauffant dans l'acide carbonique et enfin de nouveau dans l'air et on pèse, et ensuite on chauffe au rouge dans l'hydrogène. La différence de poids indique la teneur en oxygène.

Si, lors de la réduction, il se dégage de l'hydrogène sulfuré, on l'absorbe dans une solution ammoniacale d'argent et on procède d'après la page 357.

d) *Dosage du soufre*. — On dissout le cuivre dans l'acide azotique, on précipite la majeure partie du métal par électrolyse et l'on mélange la solution décantée avec de l'acétate de baryum.

Les indications données en *b* et *c* conviennent surtout pour le cuivre affiné. Le cuivre noir¹ peut cependant renfermer des corps oxydés sous forme de particules de scories, qui, il est vrai, sont décomposées par les acides, avec séparation d'acide silicique.

3. — Mattes de cuivre.

De nombreuses mattes de cuivre contiennent du cuivre, du fer et du soufre et peuvent être analysées comme la pyrite de cuivre. Dans d'autres, on trouve, outre le fer et le cuivre, du plomb, du nickel, du cobalt, du zinc, du manganèse et de l'argent. Ces mattes sont analysées par désagrégation dans un courant de chlore, d'après les méthodes indiquées pour les cuivres gris.

4. — Scories de cuivre.

Elles sont partie décomposables, partie indécomposables par les acides et elles doivent être analysées d'après les règles indiquées pour les silicates. On aura à s'occuper, indépendamment des éléments ordinaires, du plomb, du cuivre, du zinc, du manganèse, du nickel, du cobalt.

5. — Alliages de cuivre.

Voy. p. 222 à 241. Nous mentionnerons, en outre :

a) *Bronze phosphoreux*². — On fond l'alliage en poudre fine avec trois fois son poids de carbonate de sodium et de soufre, on lessive avec de l'eau et dans le liquide filtré on précipite l'étain (ainsi que l'arsenic et

¹ En présence d'arsenic, on précipite d'abord à froid par l'hydrogène sulfuré en solution chlorhydrique concentrée (voy. p. 272).

² Comme lors du traitement par l'acide azotique il se sépare du phosphate stanneux, on ne peut pas procéder comme il a été expliqué à la page 237.

l'antimoine) par addition d'acide sulfurique et dans le résidu, composé des *sulfures* du cuivre, du plomb, du fer et du zinc, on dose ces métaux. Le phosphore est précipité par la mixture de magnésie dans le filtratum du bisulfure d'étain.

Pour doser le phosphore, on peut aussi procéder comme il suit : Dans un creuset de porcelaine couvert, on dissout 1 gramme de l'alliage dans 6-8 centimètres cubes d'acide azotique (densité 1,4), on chauffe quelques instants au bain-marie, on évapore, on reprend par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on évapore de nouveau, on mélange avec 10 centimètres cubes d'acide azotique (densité 1,2) et l'on précipite la solution par la mixture molybdique.

b) *Bronze d'aluminium*. — On décompose complètement sur le bain-marie avec 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (densité 1,2) 1 gramme de copeaux de l'alliage, on évapore la solution avec de l'acide sulfurique en chauffant à la fin sur la tour de FINKENER, on reprend le résidu par l'eau et on filtre l'acide silicique. Après avoir ajouté au filtratum quelques gouttes d'acide azotique, on précipite le cuivre par électrolyse et dans la solution décantée on sépare l'aluminium par l'ammoniaque.

Le *fer* se trouve partie avec l'alumine, partie avec l'acide silicique. On désagrège la première par le bichromate de potassium et on dose le fer par la méthode volumétrique; on traite l'acide silicique¹, après calcination, par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique, et on détermine le poids de l'oxyde ferrique restant.

6. — Sels de cuivre.

Sulfate de cuivre (vitriol bleu). — Voy. p. 436 et 448; *carbonate de cuivre (bleu de Brème)*, voy. p. 435; *vert de Schweinfurt* (combinaison d'acétate et d'arsénite de cuivre). On dissout dans l'acide chlorhydrique, on neutralise par l'hydrate de sodium et par traitement au moyen de polysulfure d'ammonium on précipite l'arsenic et le cuivre. Le premier est séparé de la solution alcaline par addition d'acide et transformé en arséniate de magnésium; le second est pesé sous forme d'oxydure. L'*acide acétique* est séparé par distillation avec de l'acide sulfurique et recueilli dans un excès d'hydrate de potassium titré, puis dosé par titrage en retour avec un acide.

¹ Il contient aussi du silicium, qui par grillage (le mieux avec addition d'un peu d'oxyde mercurique) est transformé en acide silicique.

M. — COMBINAISONS DU BISMUTH

Le *bismuth natif* contient souvent de l'arsenic, qui peut être séparé par distillation, après dissolution dans l'eau régale et évaporation de l'acide azotique.

La *bismuthine* est du sulfure de bismuth, Bi^2S^3 , l'*emplantite* est du sulfure de cuivre et de bismuth, $\text{Cu}^2\text{Bi}^2\text{S}^3$.

Le *bismuth du commerce* contient de l'argent, du plomb, du cuivre, du fer, du nickel, du cobalt, de l'arsenic et du soufre.

Alliage de Wood, voy. p. 243 ; *alliage de Rose* (il contient de l'étain, du plomb et du bismuth). *Speiss bismuthifères*, voy. p. 291.

N. — COMBINAISONS DU CADMIUM

La *greenockite* est du sulfure de cadmium, CdS ; analyse, voy. p. 248. Le cadmium se trouve principalement dans les *minerais de zinc*. Pour l'y doser, on précipite par l'hydrogène sulfuré la solution préparée avec l'acide chlorhydrique ou l'eau régale, on répète la précipitation après dissolution dans l'acide chlorhydrique et l'on transforme le sulfure de cadmium en sulfate d'après la page 248. Le *cadmium métallique* contient du plomb, du cuivre, de l'étain et du fer. On dissout dans l'acide azotique, on précipite le plomb sous forme de sulfate, le cuivre par électrolyse et dans la solution décantée, le cadmium par l'hydrogène sulfuré. Dans le filtratum, on dose le zinc et le fer d'après la page 294. *Alliages de cadmium*, voy. plus haut en M.

Amalgame de cadmium. — On dissout dans l'acide azotique, on précipite le mercure en solution chlorhydrique par l'acide phosphoreux sous forme de chlorure mercurieux, et dans le filtratum on sépare le cadmium par l'hydrogène sulfuré.

O. — COMBINAISONS DU BARYUM, DU STRONTIUM, DU CALCIUM, ET DU MAGNÉSIUM

Carbonates. — Withérite, BaCO^3 (avec SrCO^3 , ainsi que BaSO^4). Strontianite, SrCO^3 (avec Ca, Ba). Calcite, arragonite, CaCO^3 , avec Sr et carbonates isomorphes de Mg, Mn, Fe, Zn. Magnésite, MgCO^3 , avec Ca, Fe, Mn, H^2O . Dolomie, mélange isomorphe de CaCO^3 et de MgCO^3 . Voy. *Carbonates* (p. 308).

Sulfates. — Barytine, BaSO^4 (avec Sr et Ca). Il faut rechercher

et doser l'acide silicique, l'alumine, l'oxyde ferrique et l'eau. Célestine, SrSO_4 (avec Ca et Ba), anhydride, CaSO_4 , gypse, $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Kiésérite, $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ (très lentement soluble dans l'eau). Epsomite, $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$. Voy. *Sulfates* (p. 295).

1. — Pierre calcaire.

(Analyse technique.)

Les matières étrangères sont le carbonate de magnésium, le carbonate de fer, l'oxyde ferrique, l'argile et l'eau. Pour des analyses exactes, on procède comme avec un silicate; pour une analyse technique on opère comme il suit :

a) *Résidu*. — On traite 1 gramme par l'acide chlorhydrique, on sépare le résidu par filtration, on le dessèche, on le calcine et on le pèse. (En présence de matières organiques, on ne dessèche qu'à 100°). — b) *Chaux*. On dissout 1 gramme dans un excès d'acide chlorhydrique titré et on titre en retour par l'hydrate de potassium. (Dans ce dosage, la magnésie est calculée sous forme de chaux.) — c) *Magnésie*. On dissout 2 grammes dans l'acide chlorhydrique, on précipite le calcium par l'oxalate d'ammonium et le magnésium par le phosphate de sodium et d'ammonium.) — d) *Fer*. La solution chlorhydrique de 2 grammes est titrée au moyen du permanganate de potassium, après réduction par le zinc. — e) *Acide carbonique*, voy. le Chap. III et V, D (p. 308).

2. — Chaux vive.

(Analyse technique.)

a) *Chaux*. — On éteint 10 grammes de chaux, on verse dans un ballon d'un demi-litre, que l'on remplit jusqu'à la marque et on titre 25 centimètres cubes avec l'acide oxalique normal, en ajoutant de la phénolphtaléine (dans cet essai, le carbonate de calcium n'est pas attaqué; voy. p. 137). — b) *Acide carbonique*, voy. plus haut.

3. — Chaux éteinte.

(Analyse technique.)

a) *Eau*. — On chauffe doucement 1 gramme dans un creuset de platine, en portant à la fin au rouge clair. — b) *Teneur en chaux caustique*, voy. p. 135. — c) *Acide carbonique*, voy. plus haut.

4. — Chlorure de chaux.

1. *Méthodes volumétriques* : a) Procédé iodométrique, voy. p. 94.

FRIEDHEIM. — Analyse quantitative.

30

— b) Avec l'acide arsénieux, voy. p. 108. 2. *Méthodes gazométriques*, voy. p. 61.

5. — Lessive sulfiteuse.

Voy. Combinaisons du soufre (p. 466, 477).

P. — COMBINAISONS DU SODIUM ET DU POTASSIUM

1. — Chlorure de sodium.

Les corps suivants se rencontrent généralement dans le chlorure de sodium en quantités pondérables : Eau, substances insolubles (sable, argile, oxyde ferrique, gypse), calcium, magnésium et acide sulfurique. Dans un grand nombre de sels gemmes, on rencontre aussi du chlorure de potassium¹.

L'analyse complète découle des indications données précédemment.

Analyse technique.

a) *Eau*. — On chauffe 5 grammes tout doucement dans un creuset couvert, et à la fin on calcine légèrement pendant quelques heures. — b) *Substances insolubles*. On dissout 5 grammes dans de l'eau, on filtre le résidu insoluble et on lave, après quoi on dessèche et on calcine. — c) *Chlore*. On dissout 5,85 gr. et on porte le volume à 500 centimètres cubes. On titre 50 centimètres cubes avec l'azotate d'argent normal décime. — d) *Calcium*. On dissout 5 grammes en ajoutant éventuellement de l'acide chlorhydrique (afin de dissoudre le gypse) et, s'il reste un résidu formé de sable ou d'argile, on le filtre, après quoi on précipite par l'oxalate d'ammonium. (En présence de fer, on procède d'après la page 319.) — e) Le *magnésium* est dosé dans le filtratum de d au moyen du phosphate d'ammonium et de sodium. f) L'*acide sulfurique* est précipité dans le filtratum de b par le chlorure de baryum. — g) Le *potassium* est dosé par l'acide chloroplatinique (voy. p. 335).

2. — Sulfate de sodium.

Analyse technique du *résidu de la préparation de l'acide chlorhydrique* avec le chlorure de sodium et l'acide sulfurique.

a) *Acide libre*. — On dissout 20 grammes, on porte le volume à 250 centimètres cubes et on mélange 50 centimètres cubes, après

¹ On a aussi observé des traces de brome et d'iode (pour leur dosage, voy. p. 400).

addition de tournesol, avec une lessive de soude normale¹, jusqu'à neutralisation. (Bien qu'on ait neutralisé en même temps de l'acide chlorhydrique et des sels à réaction acide, on calcule toute la soude en acide sulfurique libre.)— b) *Chlorure de sodium* : On mélange 50 centimètres cubes avec la quantité de soude employée en *a* et on titre avec l'azotate d'argent normal décime. — c) *Fer* : 100 centimètres cubes sont réduits par l'acide sulfurique et le zinc et ensuite titrés avec le permanganate de potassium. d) *Résidu* : Il est déterminé comme en 1, *b*. — e) *Calcium, magnésium*. Ils sont dosés dans 10 grammes comme en 1, *d* et 1, *c*. (Pour la chaux, on déduit, s'il y a lieu, *e* et *f*.) — f) *Aluminium*. On précipite ensemble dans 10 grammes l'hydroxyde ferrique et l'hydroxyde d'aluminium au moyen de l'ammoniaque, on détermine le poids total des oxydes et on retranche la valeur trouvée en *c*.

g) *Sulfate de sodium*. — On dissout 1 gramme dans l'eau, on précipite la dissolution par l'ammoniaque et l'oxalate d'ammonium, on filtre, et, après évaporation avec de l'acide sulfurique, on transforme le résidu en sulfate de sodium neutre. (Le chlorure de sodium trouvé en *b* est calculé en sulfate de sodium, et le magnésium trouvé en *e* en sulfate de magnésium. La somme des deux, retranchée du sulfate de sodium trouvé en *g*, donne la teneur réelle en sulfate de sodium.)

3. — Bisulfate de sodium.

Analyse technique du *résidu de la fabrication de l'acide azotique*. — L'essai pour acide libre est effectué comme il a été dit en 2, *a*. La teneur en acide azotique est déterminée à l'aide du nitromètre ; l'oxyde ferrique et l'alumine sont dosés comme en 2, *c* et 2, *f*.

4. — Soude commerciale, carbonate de sodium.

On dissout dans l'eau chaude 50 grammes de la substance, on filtre le résidu, on porte le filtratum à 1 litre et dans 20 centimètres cubes on détermine la *teneur totale en soude* avec l'acide chlorhydrique, d'après la page 136, 4, *a*². 20 centimètres cubes sont essayés pour *hydroxyde*

¹ Dans les analyses techniques, on se sert fréquemment de solutions demi-normales et normales. On prépare la soude normale en dissolvant directement environ 50 grammes d'hydroxyde de sodium aussi pur que possible, portant le volume à 1 litre et fixant le titre d'après la page 124 et suivantes. — Si l'on emploie comme indicateur l'orange de méthyle, il n'y a pas lieu de s'occuper de l'acide carbonique contenu dans la solution (voy. p. 123 et 127).

² On peut ne pas s'occuper pour le calcul de la faible teneur en sulfure.

de sodium, d'après la page 137, 4, b. La teneur en *sulfure de sodium* est déterminée dans 100 centimètres cubes par ébullition avec une solution d'argent ammoniacale et transformation en argent métallique, et celle en *sulfite* par titrage avec l'iode après acidification de 100 centimètres cubes avec de l'acide acétique¹.

Sulfate de sodium. — On acidifie 20 centimètres cubes avec de l'acide chlorhydrique et on précipite par le chlorure de baryum. — *Chlorure de sodium*. 20 centimètres cubes sont neutralisés par l'acide azotique et titrés par l'azotate d'argent normal décime. — *Fer*. 100 centimètres cubes sont traités par l'acide sulfurique et le zinc et titrés par le permanganate de potassium.

Relativement à la *soude caustique* (mélange d'hydrate et de carbonate de sodium), voy. page 134.

5. — Azotate de sodium.

Dans l'analyse technique du salpêtre du Chili, il y a toujours lieu de rechercher la présence de l'azotate de potassium.

On dissout 10 grammes dans l'eau, on filtre et détermine le poids du *résidu* (en présence de matière organique, on ne dessèche qu'à 100° et on pèse), on étend à un volume déterminé et dans des parties aliquotes on dose : le *sulfate de sodium* (par précipitation avec le chlorure de baryum, après évaporation avec de l'acide chlorhydrique), le *chlorure de sodium* (par titrage avec l'azotate d'argent normal décime), le *potassium* (par évaporation avec de l'acide chlorhydrique et précipitation avec l'acide chloroplatinique).

On dose l'eau en fondant avec précaution 10 grammes de sel.

La teneur en *acide azotique* est déterminée dans le nitromètre ou dans le volumètre à gaz². On procède aussi comme il suit (voy. p. 349, I) :

On dissout dans l'eau 10 grammes du salpêtre, on porte le volume à 1 litre (on filtre, si c'est nécessaire) et on en mesure pour le dosage 50 centimètres cubes (= 0,5 gr. de substance), que l'on met dans un ballon de cuivre. On mélange avec 120 centimètres cubes d'eau et 80 centimètres cubes de lessive de soude (densité 1,3), on ajoute 5 grammes de poussière de zinc³ et 5 grammes de limaille de fer porphyrisée, on relic le ballon avec une allonge et un récipient (voy. Sels

¹ Il faut retrancher en iode la valeur calculée sous forme de sulfure.

² Il convient d'effectuer un essai qualitatif pour iode et pour cela on doit d'abord réduire l'acide iodique. Voy. p. 473, 3, c.

³ La poussière de zinc doit être lavée avant son emploi.

ammoniacaux) et on laisse reposer pendant une heure, sans chauffer.

On distille ensuite, en produisant une vive ébullition, jusqu'à ce qu'il soit passé 100 centimètres cubes environ et on dose l'ammoniac expulsé d'après la page 134 ou 300¹.

6. — Potasse du commerce (carbonate de potassium).

On détermine par titrage l'*alcalinité totale* et on dose le *potassium* à l'aide de l'acide chloroplatinique. La teneur en *chlorure de potassium* est déterminée par l'azotate d'argent normal décime, celle en *sulfate de potassium* au moyen du chlorure de baryum et le *résidu* comme dans les exemples précédents. En outre, par évaporation avec de l'acide chlorhydrique, on essaie pour *acide silicique*, et pour *acide phosphorique* au moyen de la mixture de magnésie.

7. — Sels de potassium de Stassfurt.

La *carnallite*, $\text{KMgCl}^3 + 6\text{H}^2\text{O}$, la *kainite*, $\text{KCl}, \text{MgSO}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$, la *sybvine*, KCl^3 , etc. peuvent être analysées d'après les indications données dans le Chapitre V.

Mais, en général, on emploie pour leur analyse des méthodes spéciales, pour la description desquelles nous devons renvoyer aux ouvrages qui traitent des méthodes d'essais chimico-techniques.

Nous ne mentionnerons ici qu'une *méthode de dosage du potassium dans la kainite* :

Dans un ballon d'un litre, on fait bouillir 20 grammes de kainite avec 200 centimètres cubes d'eau, après le refroidissement on complète le volume à 1 litre et du liquide filtré on verse 200 centimètres cubes dans un ballon d'un demi-litre, puis, après avoir acidifié avec de l'acide chlorhydrique, on précipite (à chaud) par le chlorure de baryum. On remplit ensuite jusqu'à la marque.

Du filtratum, on précipite 400 centimètres cubes par le carbonate d'ammonium dans un ballon de 200 centimètres cubes, on étend ensuite jusqu'à la marque, on vaporise les sels ammoniacaux, on précipite le potassium par l'acide chloroplatinique, on réduit dans un courant de gaz d'éclairage ou d'hydrogène et on pèse le platine.

¹ Il est bon de charger d'abord l'appareil sans y ajouter le salpêtre avec l'hydroxyde de sodium, puis de placer le récipient avec l'acide sulfurique et d'effectuer toutes les opérations ; les petites causes d'erreur qui peuvent provenir de l'appareil (corrosion du verre, projection de minimes quantités de lessive de soude) sont ainsi éliminés lors de la fixation du titre.

² Les formules se rapportent aux combinaisons chimiquement pures. Dans la pratique, il y a lieu de s'occuper de la chaux, du gypse, de l'argile, etc.

Q. — AMMONIAC ET SELS D'AMMONIUM

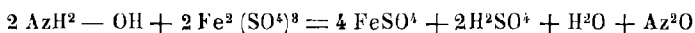
1. *Ammoniac libre.* — Voy. page 134.

2. *Sels d'ammonium.* — La teneur en ammoniac, AzH^3 , est déterminée par la méthode volumétrique d'après la page 134¹, par la méthode gazométrique d'après les pages 152, 162 ou par la méthode pondérale d'après la page 300.

3. *Eau du gaz.* — a) Le carbonate et le sulfure d'ammonium contenus dans l'eau du gaz (l'*ammoniaque* dite *volatile*) peuvent être dosés de la manière suivante (analyse technique) : 20 centimètres cubes de l'eau du gaz sont mélangés avec 10 centimètres cubes d'eau et 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal. Par ébullition on chasse complètement l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré, on étend avec de l'eau et on titre, après addition de tournesol, avec de l'hydrate de sodium. — b) *Dosage de l'ammoniaque totale.* 20 centimètres cubes sont étendus avec 20 centimètres cubes d'eau et distillés avec un lait de chaux. De cette façon, on dose non seulement l'ammoniaque volatile, mais encore celle qui se trouve sous forme de *chlorure*, de *sulfocyanure*, de *sulfure*, de *ferrocyanure*, etc. — a) *Soufre.* 100 centimètres cubes sont oxydés par l'eau de brome, puis mélangés avec de l'acide chlorhydrique et précipités par le chlorure de baryum. — *Acide sulfurique.* 200 centimètres cubes sont acidifiés avec de l'acide chlorhydrique et précipités par le chlorure de baryum. — *Sulfocyanure d'ammonium.* On chauffe à l'ébullition 50 centimètres cubes de l'eau du gaz, on ajoute du bisulfite de sodium et l'on titre avec une solution de 6,24 gr. de sulfate de cuivre ($CuSO^4 + 5H^2O$) dans un litre, jusqu'à ce qu'une goutte du mélange donne immédiatement avec le prussiate jaune une coloration brune (voy. p. 115).

R. — SELS D'HYDROXYLAMINE

On oxyde avec un sel ferrique en excès, conformément à l'équation :



et avec le permanganate de potassium on titre le sel ferreux formé.

La solution aqueuse concentrée de 0,1 gr. du sel est mélangée, dans un ballon de 500 centimètres cubes de capacité, avec 20 centimètres

¹ Relativement à un autre mode de distillation de l'ammoniac, voyez *Superphosphates*.

cubes d'une solution saturée d'alun de fer et 8 centimètres cubes d'acide sulfurique (1 : 5) et elle est chauffée à l'ébullition pendant cinq minutes. Après avoir étendu avec 300 centimètres cubes d'eau, on titre avec le permanganate de potassium.

II. — Métalloïdes.

A. — COMBINAISONS DU CHLORE, DU BROME, DE L'IODE, DU FLUOR ET DU CYANOGENE

1. — Combinaisons du chlore.

a) *Chlore libre (gazéiforme ou dissous dans l'eau).* — 1. *Méthode pondérale.* On réduit en acide chlorhydrique par le sulfate de protoxyde de fer ou l'eau oxygénée ammoniacale et on précipite par l'azotate d'argent. — 2. *Méthode volumétrique :* α) Par l'iodure de potassium, voyez page 94. β) Par l'acide arsénieux, voyez page 109. γ) On fait agir le gaz ou la solution aqueuse sur un excès de sulfate ferreux¹ et on titre en retour avec le bichromate de potassium.

b) *Chlore à côté d'acide carbonique dans des gaz.* — On absorbe un volume mesuré dans de l'hydrate de sodium et on détermine la contraction. Dans le liquide ayant servi à l'absorption on dose par la méthode iodométrique l'hypochlorite de sodium formé, et avec les valeurs obtenues, on calcule le chlore, ainsi que l'acide carbonique.

c) *Acide chlorhydrique et chlorures.* — 1. *Acide chlorhydrique. Méthode pondérale.* On précipite à froid par l'azotate d'argent. Le chlorure d'argent doit être conservé dans l'obscurité. Son traitement, voyez page 223. — *Méthode volumétrique.* Par l'alcimétrie ou avec l'azotate d'argent. — 2. *Chlorures.* Les chlorures solubles dans l'eau sont analysés comme l'acide chlorhydrique. Le chlorure d'argent est fondu avec du carbonate de sodium, le chlorure mercurieux avec de l'hydrate de sodium, le chlorure de plomb est décomposé en solution aqueuse par le carbonate de sodium.

d) *Acide chlorhydrique à côté du chlore.* — Un volume déterminé du mélange gazéiforme ou en solution aqueuse est décomposé par l'iodure de potassium et l'iodure titré par l'hyposulfite de sodium. On traite ensuite un même volume par l'acide sulfureux, on élimine l'excès de ce der-

¹ A cause de l'action du chlore sur les sels ammoniacaux, on ne peut pas employer le sulfate ferroso-ammonique.

nier par le permanganate de potassium et l'on détermine la teneur totale en chlore par l'azotate d'argent. La différence des deux valeurs calculées en chlore donne le chlore qui se trouve à l'état d'acide chlorhydrique.

e) *Acide chlorhydrique et acide carbonique*. — On dose l'acide chlorhydrique par la méthode volumétrique avec l'azotate d'argent et on détermine ensemble les deux gaz par absorption dans l'hydrate de potassium.

f) *Acide hypochloreux et hypochlorites*. — 1. Méthode iodométrique, voyez page 94. 2. Avec l'acide arsénieux, voyez page 108. 3. On traite avec un excès de solution de sulfate ferreux et on titre en retour par le bichromate de potassium. 4. Méthode gazométrique, voyez page 161.

g) *Hypochlorites et chlorures*. — Un volume déterminé est réduit (avec le sulfate ferreux ou le peroxyde d'hydrogène) et la teneur en chlore totale est déterminée; un volume égal est traité d'après *f*. La différence des deux valeurs donne le chlore sous forme de chlorure.

h) *Chlorates*. — 1. *Méthode pondérale*. On transforme par chauffage en chlorures, ou on réduit en solution acétique faible par une ébullition d'une heure avec de la poussière de zinc et on procède d'après *e*. — 2. *Méthode volumétrique*. a) Procédé iodométrique, voyez page 92. — b) Avec un sel ferreux et le bichromate de potassium en faisant bouillir, comme en *f*, 3.

i) *Chlorure et chlorate*. — On dose le premier par l'azotate d'argent, on réduit le filtratum du chlorure d'argent par l'acide sulfureux et l'on dose le chlorure d'argent formé par ce moyen aux dépens du chlorate d'argent.

k) *Chlorure (a), chlorate (b) et hypochlorite (c)* (lessive de l'électrolyse de chlorures). — On dose *a* par l'azotate d'argent, *c* par la méthode volumétrique avec l'iodure de potassium et l'hyposulfite de sodium, en opérant à froid, ou par la méthode gazométrique *b + c* par le sulfate de protoxyde de fer et le bichromate de potassium et on calcule *b*.

l) *Perchlorates*. — On les transforme en chlorures par calcination et l'on précipite le chlore par l'azotate d'argent.

Pour déterminer la teneur en perchlorate du *salpêtre du Chili*, on en mélange 10 grammes avec 10 grammes de carbonate sodique exempt de chlore et l'on chauffe fortement dans un creuset de porcelaine, jusqu'à ce qu'on ait obtenu une masse fondue fluide. Après le refroidissement

dissement, on dissout dans l'eau, on acidifie à froid par l'acide azotique et on précipite par l'azotate d'argent.

2. — Combinaisons du brome.

a) *Brome libre ou eau de brome*; b) *acide bromhydrique et bromures*.

— Les procédés correspondent à ceux qui ont été indiqués pour le chlore et les chlorures. Lors du dosage volumétrique sous forme de bromure d'argent, on ajoute, après la combustion du filtre, de l'acide azotique, puis de l'eau de brome.

b) *Acide bromhydrique ou brome à côté de brome*, voyez 1, d.

c) *Bromates et hypobromites*. — Réduction par le zinc ou l'acide sulfureux et dosage sous forme de bromure d'argent.

d) *Dosage du chlore et du brome dans des mélanges de chlorures et de bromures*. — On précipite par l'azotate d'argent et on détermine le poids du mélange des sels d'argent. On transforme ces derniers en argent par chauffage dans un courant d'hydrogène, ou en chlorure d'argent par chauffage dans un courant de chlore et on calcule ensuite par voie indirecte la teneur en chlore et en brome. On peut aussi dans une partie de la solution expulser le brome par distillation avec du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique, en le recueillant dans de l'iodeure de potassium et titrant avec l'hyposulfite de sodium (voy. p. 100); avec la valeur obtenue, on calcule ensuite le bromure d'argent contenu dans le mélange et on trouve ainsi la quantité du chlorure d'argent.

3. — Combinaisons de l'iode.

a) *Iode libre*. — 1. *Par la méthode pondérale*, comme pour le chlore. Lors de la précipitation d'un iodeure par l'azotate d'argent, on n'acidifie la solution avec de l'acide azotique qu'après l'addition du réactif. 2. *Par la méthode volumétrique* (voy. p. 94).

b) *Acide iodhydrique et iodures*. — 1. Comme pour les chlorures. L'iodeure d'argent précipité est à peine réduit lors de la combustion du filtre. — 2. *Précipitation sous forme d'iodeure de palladium*, PdI₂. On mélange la solution faiblement chlorhydrique avec du chlorure de palladium et on filtre après un long repos dans le creuset de Goussier. L'iodeure de palladium est transformé en palladium par calcination et ce dernier est pesé. 1 partie de palladium = 2,382 parties d'iode.

c) *Iodates et périodates*. — On réduit en solution faiblement azotique

avec un excès d'acide sulfureux et on précipite par l'azotate d'argent, ou on opère par la méthode iodométrique d'après la page 89. Les périodates sont décomposés par l'iodure de potassium, d'après l'équation : $\text{KIO}^5 + 7\text{KI} + 4\text{H}^2\text{SO}^5 = 4\text{K}^2\text{SO}^5 + 4\text{H}^2\text{O} + 4\text{I}^2$.

d) *Dosage du chlore et de l'iode dans des mélanges de chlorures et d'iodures.* — On précipite par l'azotate d'argent et on détermine le poids de $\text{AgCl} + \text{AgI}$. On chauffe le mélange dans un courant de chlore et on détermine la diminution de poids, ou bien on précipite un essai particulier avec du chlorure de palladium et on pèse le palladium. L'iode peut aussi être dosé dans un pareil échantillon par la méthode volumétrique, d'après la page 100.

e) *Dosage du brome et de l'iode dans des mélanges de bromures et d'iodures.* — En précipitant par l'azotate d'argent, on obtient $\text{AgBr} + \text{AgI}$. Dans un deuxième échantillon on précipite l'iode par le chlorure de palladium. Dosage volumétrique de l'iode et du brome l'un à côté de l'autre (voy p. 100).

f) *Dosage du chlore, du brome et de l'iode dans un mélange des trois sels des halogènes.* — Dans un échantillon, on précipite les trois halogènes par l'azotate d'argent. Dans un deuxième échantillon, on précipite l'iode par le chlorure de palladium et l'on pèse le palladium. Du filtratum de l'iodure de palladium, on élimine le palladium par l'hydrogène sulfuré, on détruit l'excès de ce dernier par le sulfate ferrique et l'on filtre. (Toutes les opérations doivent être faite à froid.) Maintenant, on précipite $\text{AgCl} + \text{AgBr}$ au moyen de l'azotate d'argent, on pèse et on transforme en chlorure d'argent. On trouve ainsi le brome, on le calcule en bromure d'argent, on calcule également l'iode trouvé en iodure d'argent, on retranche la somme du poids du mélange des trois sels d'argent et l'on trouve ainsi celle du chlorure d'argent et du chlore.

4. — Combinaisons du fluor.

Dosage du fluor dans les *fluorures alcalins* solubles dans l'eau au moyen du chlorure de calcium (voy. p. 167). On décompose les *fluorures métalliques* par le carbonate de sodium. Voyez en outre : Dosage sous forme de fluorure de silicium, page 167 et dosage du fluor dans les silicates, p. 383.

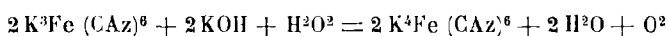
5. — Cyanures.

Les *cyanures alcalins* sont mélangés avec de l'azotate d'argent ; on acidifie ensuite légèrement avec l'acide azotique et après dépôt on

filtre. Le cyanure d'argent lavé à l'eau froide est transformé en argent par calcination. Dosage volumétrique, voyez page 118.

Ferrocyanures et ferricyanures de sodium et de potassium. — On fait bouillir la solution aqueuse avec un grand excès de bioxyde de mercure fraîchement précipité, on filtre le précipité de l'hydroxyde métallique et on mélange le filtratum avec une solution ammoniacale d'azotate de zinc. On fait ensuite passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce qu'il commence à se séparer du sulfure de zinc blanc; le précipité, qui contient tout le mercure, est filtré et lavé avec un peu d'eau contenant de l'ammoniaque. Le filtratum est mélangé avec de l'azotate d'argent, puis il est acidifié par l'acide sulfurique, le précipité de cyanure d'argent est filtré, traité sur le filtre avec une solution chaude d'azotate d'argent, lavé et enfin calciné.

Le ferrocyanure de potassium peut, en solution sulfurique, être transformé en ferricyanure de potassium par le permanganate de potassium. Sur cette réaction est basée une méthode de dosage volumétrique de ce corps¹. Le ferricyanure de potassium peut être réduit par traitement au moyen de l'amalgame de sodium, après quoi on peut également titrer avec le permanganate (après filtration du mercure). Il peut aussi être décomposé par agitation avec de l'hydrate de potassium et du peroxyde d'hydrogène et l'oxygène dégagé, d'après l'équation :



peut être dosé d'après la page 159 par la méthode gazométrique.

B. — SOUFRE ET COMBINAISONS DU SOUFRE

a) *Soufre brut.* — Il contient souvent des substances non volatiles. On volatilise le soufre sans l'enflammer, on chauffe ensuite dans l'hydrogène jusqu'à dégagement de tout le soufre sous forme d'hydrogène sulfuré et l'on pèse le résidu. On élimine ensuite le charbon par combustion, on pèse de nouveau et l'on essaie pour oxyde ferrique, chaux, magnésie, soude, etc.

b) *Hydrogène sulfuré et sulfures.* — Voyez B, dans le Chapitre V. Les sulfures solubles dans l'eau sont, en vue du dosage du soufre, oxydés par le peroxyde d'hydrogène et l'ammoniaque ou l'hypobromite de sodium ou le brome. Avec les monosulfures, on peut aussi

¹ $5K^3Fe (CAz)^6 + K^2MnO^4 + 22 H^4SO^4 = 21 KH^3SO^4 + MnSO^4 + 5K^3Fe (CAz)^6 + 4H^2O$

On titre jusqu'à coloration rouge persistante et on fixe le titre du permanganate de potassium avec le ferrocyanure de potassium.

décomposer par une solution d'azotate d'argent ammoniacale et transformer en argent le sulfure d'argent précipité (voy. p. 257).

c) *Analyse de la pyrite*. — La pyrite sert de matière première pour la fabrication de l'acide sulfureux. Il est indispensable de déterminer la teneur en soufre, en tenant compte des indications données à la page 267.

I. *Méthode par voie sèche* (voy. p. 262). — Environ 1 gramme de la poudre très fine est désagrégé dans un creuset de porcelaine en procédant comme il est dit à la page 262, avec un poids douze fois plus grand d'un mélange de 4 parties du carbonate de sodium et 1 partie d'azotate de potassium, et après avoir élevé lentement la température, on maintient la masse en fusion pendant un quart d'heure environ¹.

Après le refroidissement, on lessive avec de l'eau, on décante, on fait bouillir le résidu avec une solution de carbonate de sodium et on lave avec de l'eau jusqu'à disparition de la réaction alcaline. Dans un gobelet de verre couvert, on acidifie avec de l'acide chlorhydrique, afin d'expulser l'acide carbonique, on fait bouillir jusqu'à disparition du chlore et on filtre l'acide silicique qui a pu se séparer.

La solution étendue à 300 centimètres cubes est précipitée à chaud avec une solution bouillante de chlorure de baryum.

II. *Méthode par voie humide* (voy. p. 266). — Dans un gobelet de verre de 300 centimètres cubes de capacité, on oxyde sous un verre de montre 0,5 gr. de la poudre très fine avec 10 centimètres cubes d'un mélange de 3 volumes d'acide azotique (1,4) et de 1 volume d'acide chlorhydrique (1,19), d'après les indications données à la page 260, et on transforme en acide sulfurique le soufre qui a pu se séparer, en ajoutant une très petite quantité de chlorate de potassium. On chauffe ensuite à l'ébullition, on évapore à siccité sur une plaque d'amiante, on reprend par 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique concentré, on étend avec de l'eau à 100 centimètres cubes et on filtre la gangue (s'il n'y en a que peu, on ne filtre pas). La solution froide est ensuite mélangée avec un excès d'ammoniaque, puis portée à l'ébullition, pendant laquelle on agite continuellement avec une baguette de verre. On laisse déposer, on décante la solution claire sur un filtre, on porte ensuite le précipité sur ce dernier et on le lave en brassant avec de l'eau bouillante, jusqu'à ce que 1-2 centimètres cubes du filtratum

¹ Comme le gaz d'éclairage contient souvent de l'hydrogène sulfuré et que de l'acide sulfureux ou de l'acide sulfurique peuvent pénétrer dans la masse, il est convenable d'employer pour la désagrégation un brûleur à alcool de BUREL.

ne réagissent plus avec le chlorure de baryum, après ébullition et un repos de deux minutes.

Le filtratum, dont le volume s'élève à 200-300 centimètres cubes, est légèrement acidifié avec de l'acide chlorhydrique, puis il est porté à l'ébullition et mélangé goutte à goutte avec environ 10 centimètres cubes d'une solution normale de chlorure de baryum.

On laisse reposer une demi-heure sur le bain-marie bouillant, on décante sur un filtre, on lave quatre fois à l'eau bouillante en employant chaque fois 100 centimètres cubes, on porte ensuite tout le sulfate de baryum sur le filtre, on lave à l'eau bouillante, jusqu'à ce que 5 centimètres cubes du filtratum ne donnent plus de réaction avec l'acide sulfurique et on brûle humide⁴.

d) *Acide sulfureux et sulfites*. — On opère par la méthode iodométrique d'après la page 103 ou on transforme en sulfates au moyen d'un oxydant approprié, en ayant soin d'empêcher le dégagement d'acide sulfureux (voy. p. 261, c). Des sulfites insolubles dans l'eau, on peut expulser l'acide sulfureux dans un courant de gaz indifférent à l'aide de l'acide sulfurique ou de l'acide phosphorique, et le doser par la méthode iodométrique ou le transformer en acide sulfurique (à l'aide du bromure de potassium et du brome, du peroxyde d'hydrogène ammoniacal). On peut aussi éliminer le métal par ébullition avec du carbonate de sodium, etc., et titrer le filtratum avec l'iode, après l'avoir acidifié et mélangé avec du bicarbonate de sodium.

c) *Lessive sulfiteuse*.

Pour fabriquer avec le bois la *cellulose au sulfite*, on peut employer une solution de sulfite de calcium, qui est préparée avec de la pierre calcaire ou un lait de chaux (ou de la dolomie) et de l'acide sulfureux. Son analyse doit comprendre la teneur totale en acide sulfureux.

α) *Lessive non encore employée*. — Dans un ballon jaugé de 250 centimètres cubes de capacité, on verse 200 centimètres cubes d'eau distillée et ensuite 5 centimètres cubes de solution sulfiteuse, on agite bien, on remplit jusqu'à la marque, on agite de nouveau, on met 50 centimètres cubes du mélange dans une capsule en porcelaine, on ajoute de l'amidon, on titre au bleu pâle avec l'iode normal décime, on fait disparaître la coloration bleue avec de l'hyposulfite de sodium, on

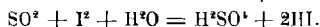
⁴ Dans la méthode II, le soufre qui se trouve sous forme de sulfate (BaSO_4) n'est pas dosé en même temps, comme cela a lieu dans la méthode II.

mélange avec de la phénolphtaléine et on titre au rouge avec l'hydrate de potassium normal décime¹.

Pour doser l'acide sulfurique, on décompose 5 grammes de la lessive par l'acide chlorhydrique, on chasse l'acide sulfureux par une vive ébullition, on précipite par le chlorure de baryum, on calcine et on pèse.

β) *Lessive ayant servi.* — Pour la détermination de la teneur en acide sulfureux, on ne peut pas titrer avec l'iode (à cause des substances organiques); il faut alors en distiller une partie mesurée avec de l'acide phosphorique dans un courant d'acide carbonique, recueillir dans du

¹ L'iode donne lieu à la formation d'acide sulfurique et d'acide iodhydrique :



Si on neutralise le produit de la réaction par l'hydrate de potassium, on emploie une quantité d'alcali double de celle qui était nécessaire pour la neutralisation de l'acide sulfureux : en employant des solutions normales décimes, il faut par conséquent pour 1 centimètre cube d'iode 2 centimètres cubes d'hydrate de potassium. Si l'on a affaire à un sulfite acide, l'acide sulfurique qui prend naissance est partiellement neutralisé.

Par conséquent, si, par exemple, pour 1 centimètre cube de lessive sulfiteuse 10 centimètres cubes de solution normale décime d'iode sont nécessaires jusqu'à la coloration bleue, cela indique une teneur de 3,2 p. 100 en acide sulfureux. Si ensuite pour le titrage en retour de la solution acide jusqu'à la neutralité, 15 centimètres cubes d'hydrate de potassium normal décime sont nécessaires, il en résulte qu'après déduction de 10 centimètres cubes de KOH normal décime nécessaires pour la saturation de l'acide iodhydrique formé il a encore été consommé 5 centimètres cubes pour l'acide sulfurique, qui a pris naissance aux dépens de l'acide sulfureux se trouvant à l'état libre ou non combiné dans la lessive, tandis que le reste de l'acide sulfurique formé a été neutralisé par les bases contenues dans la lessive. La teneur de celle-ci correspond donc à $15 - 10 = 5$ centimètres cubes d'iode normal décime en acide sulfureux libre, non combiné = 4,6 p. 100. Comme pour l'acide sulfureux total on a employé 10 centimètres cubes d'iode, il reste encore $10 - 5 = 5$ centimètres cubes d'iode pour l'acide sulfureux combiné à la chaux, par conséquent également 4,6 p. 100. Comme, en outre, l'acide sulfureux et la chaux s'unissent d'après le rapport de 8 : 7 (valeurs arrondies) pour former un monosulfite, la quantité d'acide sulfureux trouvée comme combinée correspond (d'après la proportion $8 : 8 = 4,6 : x$) à 4,4 p. 100 CaO et la lessive essayée offre la composition suivante :

Acide sulfureux total	3,2 p. 100
Dont libre	4,6 —
Dont combiné à CaO	4,6 —
Chaux correspondant à ce dernier chiffre.	4,4 —

Si la lessive essayée avait, avec un titre en iode de 10 centimètres cubes, consommé pour le titrage en retour à la neutralité 17 centimètres cubes KOH, sa composition se calculerait de la façon suivante :

Acide sulfureux total pour 10 cm ³ d'iode	3,2 p. 100
Dont libre pour $17 - 10 = 7$ cm ³ et $7 \times 0,32$	= 2,24 —
Dont combiné à la chaux $10 - 7 = 3$ cm ³ $3 \times 0,32$	= 0,96 —

et ces 0,96 p. 100 correspondent, d'après la proportion :

$$32 : 28 = 0,96 : V, \text{ à une teneur en chaux de } 0,84 \text{ p. 100.}$$

Avec le titre déterminé pour l'acide sulfureux combiné, on peut aussi calculer directement le titre pour la chaux. En outre, il est indifférent que les lessives contiennent de la chaux et de la magnésie ou seulement de la magnésie.

bicarbonate de sodium l'acide sulfureux qui se dégage et le doser par l'iode.

f) *Acide sulfurique et sulfates*. — Voyez page 132 et C dans le Chapitre V.

g) *Hyposulfites*. — Dosage volumétrique, voy. p. 105. Dosage pondéral. Transformation en sulfates par oxydation et précipitation avec le chlorure de baryum (comme en c).

h) *Polythionates*. — Les combinaisons qui dérivent des acides dithionique, $H^2S^2O^6$, trithionique, $H^2S^3O^6$ et tétrathionique, $H^2S^4O^6$, se transforment toutes en sulfates par l'oxydation. Il ne faut pas oublier que, lors de cette dernière, il peut se dégager de l'acide sulfureux et se séparer du soufre.

i) *Persulfates*. — On titre 0,3 gr., à l'abri du contact de l'air, par une solution titrée de sulfate ferreux et l'on détermine la portion non oxydée de ce dernier au moyen du permanganate de potassium. 1 molécule $R^2S^2O^8$ oxyde 2 Fe.

C. — COMBINAISONS DE L'AZOTE

Ammoniac et sels d'ammonium, combinaisons d'hydroxylamine, azotates et azotites, nitroses, etc., voyez la Table des exemples.

D. — COMBINAISONS DU PHOSPHORE

I. *Phosphates*. — Voyez E dans le Chapitre V. Nous nous occuperons ici de quelques cas importants au point de vue industriel.

1. — Superphosphate.

Les phosphates naturels (phosphorites, coprolithes, etc.) ne peuvent pas en général être employés directement comme engrais phosphaté des plantes cultivées, parce qu'ils sont difficilement solubles, même lorsqu'ils ont été finement moulus. Pour que les plantes puissent s'assimiler l'acide phosphorique qu'ils renferment, il faut faire passer ce dernier sous d'autres formes. C'est ce que l'on fait en traitant (en désagrégeant) les phosphates bruts par l'acide sulfurique. On donne au produit de la désagrégation, après qu'il a été desséché et pulvérisé, le nom de *superphosphate*.

Suivant la concentration, la quantité de l'acide sulfurique employé pour la désagrégation et la composition du phosphate brut, le super-

phosphate contient, outre des sulfates et d'autres éléments, des quantités variables d'acide phosphorique libre, de monophosphates, de diphosphates et de triphosphates, du calcium, du magnésium, du fer et de l'aluminium.

La valeur du superphosphate dépend de sa teneur en acide phosphorique soluble dans l'eau et le citrate d'ammonium. Les formes d'acide phosphorique solubles dans ces dissolvants ont à peu près la même valeur pour la nutrition des plantes.

Indépendamment des superphosphates ordinaires, l'industrie des engrais livre aussi au commerce des superphosphates dits mixtes qui, outre l'acide phosphorique, contiennent aussi de l'azote ou de la potasse sous forme de sels ou les deux ensemble.

A. — Dosage de l'acide phosphorique.

Le phosphate monocalcique (phosphate acide de chaux), $\text{CaH}^+(\text{PO}^+)^2$, est soluble dans l'eau; le phosphate bicalcique, CaHPO^+ , est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et dans une solution de citrate d'ammonium; le phosphate tricalcique, $\text{Ca}(\text{PO}^+)^2$, est insoluble dans l'eau et le citrate d'ammonium, mais il est soluble dans les acides.

Il importe en première ligne de doser l'acide phosphorique soluble dans l'eau; mais il faut aussi déterminer la teneur en acide phosphorique insoluble, c'est-à-dire non désagrégé, ainsi que celle en acide phosphorique soluble dans le citrate.

I. *Dosage de l'acide phosphorique soluble dans l'eau* (H^3PO^+ , $\text{CaH}^+(\text{PO}^+)^2$).

Dans un ballon d'un litre, on agite pendant une demi-heure avec 800 centimètres cubes d'eau 20 grammes du superphosphate, après quoi on étend jusqu'à la marque, on agite de nouveau et on filtre sur un filtre sec.

Dans 50 centimètres cubes du filtratum clair, on dose l'acide phosphorique d'après la page 328.

Les solutions des superphosphates doubles doivent avant la précipitation de l'acide phosphorique, être bouillies pendant une demi-heure, après addition de 10 centimètres cubes d'acide azotique concentré, afin de transformer l'acide pyrophosphorique présent en acide orthophosphorique.

Dosage volumétrique de l'acide phosphorique, voy. p. 119.

II. *Dosage de l'acide phosphorique soluble dans le citrate* (CaHPO^+).

Afin d'éliminer l'acide phosphorique soluble dans l'eau, on lave avec

de l'eau sur un filtre 2 grammes du superphosphate et on les broie dans un mortier avec 100 centimètres cubes de solution de citrate d'ammonium¹.

On fait tomber dans un ballon de 250 centimètres cubes en lavant avec la fiole à jet, on abandonne pendant quinze heures à la température ordinaire en agitant fréquemment, on chauffe pendant une demi-heure au bain-marie à 40°, on laisse refroidir et on remplit jusqu'à la marque.

100 centimètres cubes du filtratum sont bouillis pendant dix minutes avec de l'acide azotique concentré et précipités avec la solution molybdique.

III. Dosage de l'acide phosphorique total.

Dans un ballon de 500 centimètres cubes, on fait bouillir avec 50 centimètres cubes d'acide azotique 10 grammes de superphosphate², jusqu'à ce que ce dernier soit complètement décomposé, après quoi, on remplit jusqu'à la marque, puis on filtre sur un filtre sec et on précipite 50 centimètres cubes du filtratum par la mixture molybdique.

B. — Dosage de l'azote.

Dans certains superphosphates (voy. plus haut), il se trouve de l'azote aussi bien sous forme de sels d'ammonium qu'à l'état d'acide azotique, ainsi que de substance organique.

a) *Dosage de l'azote ammoniacal.* — Il est effectué par la méthode gazométrique d'après la page 152.

b) *Dosage de l'azote sous forme d'azotate.* — 1. On dissout 10 grammes de la substance en portant le volume à un litre et, dans un ballon à distiller l'ammoniaque, on en mélange 50 centimètres cubes avec 100 centimètres cubes d'eau, 25 centimètres cubes d'hydrate de sodium (1 : 3) et 3 grammes de fil d'aluminium ; après douze heures de repos, on distille. On détermine ainsi la somme de l'azote sous forme d'azotate et de l'azote sous forme d'ammoniaque, et en retranchant la valeur trouvée en *a* on connaît l'azote sous forme d'azotate. — 2. On procède

¹ On dissout 500 grammes d'acide citrique pur dans de l'ammoniaque (poids spécifique 0,92) jusqu'à réaction neutre (il faut pour cela 700 centimètres cubes environ d'ammoniaque). La solution refroidie est étendue avec de l'eau jusqu'au poids spécifique de 1,09 à 15°. On ajoute par litre 50 centimètres cubes d'ammoniaque (poids spécifique 0,92) et on filtre après un repos de quarante-huit heures. Poids spécifique de la solution achevée 1,082-1,083.

² Pour doser l'acide phosphorique total dans la poudre d'os, on opère d'après la même méthode.

avec une partie aliquote de la dissolution par la méthode gazométrique, d'après la page 143.

c) *Dosage de l'azote organique d'après Kjeldahl.* — Dans un ballon piriforme de 350 centimètres cubes de capacité, on mélange 1 gramme de la substance avec 0,7 gr. d'oxyde mercurique et 20-25 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré¹ et, le ballon étant placé en position inclinée, on chauffe d'abord doucement, après quoi on maintient en ébullition², jusqu'à ce que la solution soit devenue incolore. On laisse refroidir et, à l'aide de la fiole à jet, on fait tomber le contenu du vase dans un ballon d'ERLENMEYER en cuivre, de 3/4 de litre de capacité. Maintenant, on ajoute d'une solution d'hydrate de potassium à 33 p. 100 une quantité suffisante pour qu'il y en ait un excès pas trop grand, ensuite 25 centimètres cubes d'une solution à 10 p. 100 de sulfure de potassium³, ainsi que quelques fragments de zinc granulé⁴ et — sans refroidir⁵ — on distille⁶ en recueillant l'ammoniaque dans un ballon de SCHOTT, de 250-300 centimètres cubes de capacité, chargé d'acide sulfurique titré demi-normal, après quoi on titre en retour avec de l'ammoniaque normale décime, en employant le tournesol comme indicateur⁷.

On peut aussi procéder comme il suit lors de la désagrégation : avec 20 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré exempt d'azote et 1 gramme de mercure, on chauffe 1-2 grammes de la substance jusqu'à dissolution, ce qui exige environ 15 minutes. On ajoute ensuite 15-18 grammes de sulfate de potassium et on porte le mélange à l'ébullition. Lorsque ce dernier est décoloré, on continue de chauffer encore

¹ En présence d'acide sulfurique concentré et d'agents oxydants, l'azote organique est transformé en sulfate d'ammonium.

² L'orifice du ballon est fermé avec un tube à essais ; à cet effet, ce dernier est muni à sa partie supérieure d'un renflement, à l'aide duquel il est suspendu dans le col du ballon ; ce dispositif a pour but de condenser les vapeurs d'acide sulfurique qui se dégagent.

³ Pour décomposer les combinaisons de mercure-ammonium non décomposables par l'hydrate de sodium.

⁴ Il sert pour dégager de l'hydrogène et éviter ainsi les soubresauts.

⁵ Parce que sans cela la quantité du liquide dans le récipient serait très augmentée. Ce liquide y entre il est vrai en ébullition, mais cela n'a aucune influence sur l'exactitude de l'analyse.

Sur le ballon à distillation il doit se trouver une allonge afin d'empêcher la projection de soude dans le récipient.

⁷ L'azote sous forme d'azotate peut être préalablement éliminé par évaporation avec du sulfate ferreux et de l'acide chlorhydrique et le résidu être ensuite traité comme il a été indiqué. En présence d'azote ammoniacal, on connaît alors la somme $a + c$ et c par différence.

pendant quinze minutes. La masse désagrégée, après avoir été abandonnée à elle-même pendant dix minutes, est étendue avec de l'eau. Avec les substances que l'on sait ne pas produire de mousse, on peut ajouter le sulfate de potassium dès le début.

Les trois formes de l'azote ne se rencontrent que rarement toutes simultanément.

2. — Phosphorites.

Analyse complète, voy. p. 343. — *Dosage de l'acide phosphorique*. — On fait bouillir pendant une demi-heure, dans un ballon de 500 centimètres cubes, 5 grammes de substance avec 25 centimètres cubes d'acide azotique concentré (1,2) et 12,5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré (1,12), puis on remplit jusqu'à la marque et l'on précipite.

3. — Scories Thomas (scories de déphosphoration).

La scorie obtenue dans la déphosphoration du fer d'après THOMAS-GILCHRIST est employée comme engrais, après avoir été moulue en une poudre sans poussière. Elle contient surtout du phosphate tétracalcique, $\text{Ca}^4\text{P}^2\text{O}^8$, en outre du silicate de calcium, de la magnésie, de l'oxyde ferreux, de l'oxyde ferrique, de l'alumine et du soufre. Analyse, voy. plus haut. Nous ne pouvons décrire ici les méthodes spéciales qui ont été adoptées pour l'analyse de ce produit.

II. *Pyrophosphates et métaphosphates*. — Ils sont transformés en orthophosphates par une ébullition prolongée avec de l'acide azotique ou de l'eau régale, ou par fusion avec du carbonate de sodium et ils sont ensuite analysés d'après les indications données pour les phosphates.

E. — COMBINAISONS DU CARBONE

a) *Oxyde de carbone*, voy. Analyse des gaz. — b) *Acide carbonique et carbonates*, voy. D, dans le Chapitre V et Analyse des gaz, ainsi que Analyse volumétrique. — c) *Percarbonates*. 0,25 gr. sont décomposés avec de l'acide sulfurique très étendu et le peroxyde d'hydrogène formé est titré avec le permanganate de potassium. 1 molécule $\text{R}^2\text{C}^2\text{O}^6 = 1$ molécule H^2O^3 (voy. p. 74). — d) *Acide oxalique et oxalates*. Voy. dans le Chapitre II, p. 65, 66, 71, 133. L'acide oxalique peut être dosé d'après la méthode pondérale par précipitation en solution acétique au moyen du chlorure de calcium et transformation en chaux. On peut aussi, dans l'appareil décrit à la page 309, décomposer l'oxalate ou

l'acide par l'acide sulfurique et le permanganate de potassium ou le métavanadate de potassium ou le bioxyde de manganèse et recueillir l'acide carbonique formé dans l'appareil à potasse. — e) *Acide acétique et acétates*. On dose le premier par l'alcalimétrie avec la phénolphtaléine ou le tournesol, on distille les acétates avec de l'acide phosphorique, on recueille dans l'hydrate de potassium titré et on titre en retour avec un acide. — f) *Acide formique et formiates*. Après addition de carbonate de sodium, on titre avec le permanganate de potassium sur le bain-marie bouillant jusqu'à coloration rouge (voy. p. 76); $3\text{CH}^2\text{O}^2 + 2\text{KMnO}^4 = 2\text{KHCO}^3 + \text{CO}^2 + 2\text{MnO}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$.

g) Combustibles et cendres.

L'analyse chimique d'un combustible comprend le dosage de l'eau, de la cendre, la détermination de la composition de la cendre, de la teneur en soufre et en substance organique, ainsi que de la teneur en azote.

1. *Eau*. — On chauffe de la houille 100-200 grammes pendant deux heures à l'abri du contact de l'air à 100-105°, du lignite et de la tourbe la même quantité pendant 5-6 heures à 100°. Le coke est exposé pendant deux heures à une température de 110°.

2. *Dosage de la cendre*. — Dans un creuset couvert, on chauffe 1-3 grammes de la poudre fine d'abord doucement¹, puis plus fortement, en élevant graduellement la température, après quoi on brûle finalement le charbon au contact de l'air.

3. *Analyse de la cendre*. — Il y a lieu de s'occuper des corps suivants : potassium, sodium, calcium, magnésium, aluminium, fer, manganèse, cuivre, soufre, chlore, acides sulfurique, carbonique et silicique. Pour leur dosage, on prépare un échantillon moyen et l'on en épuise une portion avec de l'eau pour doser dans des parties aliquotes de la solution obtenue le chlore et l'acide sulfurique².

Des échantillons particuliers sont essayés pour sulfures, acide sulfurique, acide carbonique et acide phosphorique. La majeure partie est décomposée par l'acide chlorhydrique concentré, l'acide silicique est

¹ Avec un chauffage trop intense, il se produit du coke difficilement combustible. Le dosage de la cendre de ce dernier a lieu par combustion dans un courant d'oxygène. Le lignite et la tourbe s'incinèrent facilement; la houille grasse doit être très finement pulvérisée.

² En présence de sulfures, il est aussi précipité du sulfure d'argent par l'azotate d'argent. Il faut alors ajouter du bichromate de potassium.

séparé, et essayé pour quartz et silicates. Dans le filtratum de l'acide silicique, on dose les métaux d'après les règles indiquées pour les silicates.

4. *Dosage du soufre.* a) *Soufre total*¹. — Dans un creuset en platine, on mélange avec soin 1 gramme de la substance avec 2 grammes d'un mélange intime de 2 parties de magnésie anhydre et de 1 partie de carbonate de sodium, et, après avoir couvert le creuset, on chauffe le mélange pendant une heure sur une flamme d'alcool, en agitant fréquemment et conduisant le chauffage de façon que la moitié inférieure du creuset soit portée au rouge. Lorsque la masse calcinée est colorée en jaune clair ou en brun clair, on laisse refroidir, on lessive avec de l'eau, on ajoute de l'eau de brome jusqu'à coloration jaune, on acidifie par l'acide chlorhydrique, on expulse le brome et on précipite par le chlorure de baryum.

β) *Soufre à l'état de sulfure* (généralement sous forme de FeS³). — On traite la substance à l'ébullition par 10 centimètres cubes d'une solution de brome dans l'hydrate de sodium², on acidifie avec de l'acide chlorhydrique. On ajoute encore deux fois à chaud, à dix minutes d'intervalle, 20 centimètres cubes de la solution de brome, on acidifie de nouveau à chaque fois, on évapore finalement pour séparer l'acide silicique, et on précipite le filtratum par le chlorure de baryum.

5. *Composition de la substance organique.* — On mélange environ 0,4 gr. avec de l'oxyde cuivrique et on brûle dans un courant d'oxygène, après avoir placé en avant un mélange de chromate et de bichromate de potassium. Avec la quantité d'eau absorbée dans le tube à chlorure de calcium et la quantité de l'acide carbonique absorbée dans l'appareil à potasse, on trouve la teneur en carbone et en hydrogène.

Si C, H et O désignent la teneur p. 100 en carbone, en hydrogène et en oxygène³, et si F est la teneur en humidité, la *puissance calorifique* du charbon en calories-gramme est :

$$B = 80,8 C + 288 \left(H - \frac{O}{8} \right) - 6 F.$$

¹ Par conséquent aussi le soufre présent sous forme de combinaisons organiques.

² On sature par le brome une solution d'hydrate de sodium à 1,25 de densité et on mélange avec une quantité de NaOH suffisante pour qu'il n'y ait pas de brome libre.

³ La teneur en oxygène se déduit de la différence entre les valeurs trouvées en 1, 2 et 5.

Si l'on divise la puissance calorifique par 637, on obtient le *pouvoir de vaporisation*, c'est-à-dire la quantité d'eau à 0°, qui est transformée par l'unité de poids du combustible en vapeur à 100°. (Relativement aux déterminations de la puissance calorifique à l'aide des bombes de BERTHELOT, de HEMPEL et de MALHER, nous ne pouvons ici que renvoyer aux ouvrages spéciaux⁴.)

b) *Teneur en azote*. — On emploie environ 1 gramme pour ce dosage d'après KJELDAHL.

F. — COMBINAISONS DU SILICIUM

Alliages du silicium. — Voy. p. 438, 3, a et p. 549.

Silicates. — Voy. II, dans le Chap. V.

Nous allons encore donner ici des indications détaillées sur quelques produits importants au point de vue industriel.

1. — Ciment.

Les ciments artificiels sont soit des calcaires argileux calcinés (ciment romain), soit un mélange calciné de calcaire (craie) et d'argile (ciment de Portland). Éléments principaux : acide silicique, calcium et aluminium. Éléments secondaires : oxyde ferrique, magnésium, métaux alcalins, petites quantités d'acide sulfurique, d'acide phosphorique et de chlore ; on y trouve en outre du sable et de l'eau, quelquefois (surtout lorsque le ciment est conservé depuis longtemps) de l'acide carbonique.

Ils peuvent être décomposés par l'acide chlorhydrique. L'acide silicique séparé peut contenir du sable et de l'argile.

2. — Argile.

(*Terre à porcelaine, argile réfractaire.*)

A l'état pur, l'argile offre la composition $2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$, mais elle contient souvent de l'oxyde ferrique, du calcium, du magnésium, ainsi que des métaux alcalins, et elle est mélangée avec du carbonate de calcium et d'autres carbonates, en outre avec de l'hydroxyde de fer, du sable quartzeux, du limon, des substances bitumineuses, de la pyrite de fer, des restes de mica, du quartz.

⁴ Voy. F. FISCHER, *Manuel pour l'essai des combustibles et le contrôle des appareils de chauffage*, édit. française par L. GAUTIER, Ch. Béranger, Paris, et C. SCHNABEL, *Traité de métallurgie générale*, édit. française par L. GAUTIER, Ch. Béranger, Paris.

Pour effectuer l'analyse complète, on désagrège une partie de la substance avec le carbonate de sodium et le carbonate de potassium, puis une autre partie par l'acide fluorhydrique, et on dose l'acide carbonique et l'eau dans des prises d'essai particulières.

S'il ne s'agit que de doser la substance argileuse, on doit soumettre la matière à la lévigation¹ et analyser séparément, après dessiccation, la substance argileuse qui se dépose le plus difficilement. Dans ce but, on la décompose par ébullition avec de l'acide sulfurique (1 : 1), on chasse l'excès de ce dernier, on sépare l'acide silicique avec l'acide chlorhydrique et on dose les métaux dans le filtratum. On recherche si l'acide silicique contient un résidu de quartz et de feldspath (voy. p. 362, 363) et de la solution alcaline, on le sépare de nouveau. S'il reste un résidu, on l'analyse d'après les règles indiquées pour les silicates indécomposables.

3. — Porcelaine, grès.

On a à s'occuper de l'acide silicique, de l'aluminium, du calcium et du potassium, en outre du magnésium, du fer, du manganèse, du sodium, etc. Le plomb, l'acide borique, l'étain (provenant de la glaçure) peuvent aussi être présents.

On désagrège par le carbonate de sodium et de potassium (en ajoutant de l'azotate de potassium, si la substance contient du plomb et de l'étain), on sépare l'acide silicique au moyen de l'acide chlorhydrique (ou azotique), on dose les métaux comme il a été expliqué. Pour doser le potassium et le sodium, on doit procéder à un traitement par l'acide fluorhydrique, qui laisse le sulfate de plomb dans le cas de la présence de plomb.

4. — Verre, émail.

Il s'agit ici de silicates amorphes ou de mélanges de silicates de potassium, de sodium, de calcium, de plomb, de magnésium, d'aluminium, de fer, d'étain, de baryum, de zinc, de manganèse et d'oxydes métalliques colorants.

L'analyse est celle d'un silicate non décomposable par les acides.

Les verres colorés doivent leur coloration à l'addition de quantités souvent très petites de métaux ou d'oxydes métalliques (Au, Ag, Cu, Cr, Ur, Co, Sb, Mn), dont le dosage doit généralement être effectué

¹ On effectue la lévigation à l'aide d'appareils disposés spécialement pour cet usage.

dans des échantillons particuliers d'un poids plus grand que ceux qui sont pris pour la détermination des autres éléments.

Les *émaux* contiennent souvent du plomb et de l'étain et, autant qu'ils ne sont pas décomposables par les acides, ils sont analysés comme le verre ordinaire.

G. — OXYGÈNE, OZONE, EAU, PEROXYDE D'HYDROGÈNE

1. — Oxygène.

a) *Dosage de l'oxygène libre.* Voy. Chap. III, Analyse des gaz. —
 b) *Dosage de l'oxygène combiné.* Dans les oxydes réductibles par l'hydrogène, la quantité de l'oxygène présent peut être calculée avec celle de l'eau formée, méthode qui offre une importance particulière pour la détermination des poids atomiques. — c) *Dosage de l'oxygène disponible.* On opère par la méthode volumétrique, d'après la page 78 ou 96. Le peroxyde peut aussi être décomposé avec un excès d'acide oxalique, en présence d'un acide approprié (voy. p. 312), dans l'appareil décrit page 309 et la quantité de l'acide carbonique formé peut ensuite être déterminée par la méthode pondérale. — d) *Oxygène dissous dans l'eau.* Dans un flacon fermant bien, on mélange un volume déterminé avec 1 centimètre cube d'une solution obtenue en mélangeant 100 centimètres cubes d'hydrate de sodium pur à 1,35 de densité avec 10 grammes d'iodure de potassium, puis ajoutant 1 centimètre cube d'une solution aqueuse de 400 grammes de chlorure de magnésium hydraté dans 1 litre. Après avoir bouché le flacon ainsi chargé, on agite bien. Le précipité s'étant déposé, on fait couler sur le fond du flacon, à l'aide d'une pipette, 3 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur, on agite de nouveau et l'on titre l'iode séparé avec une solution 1/20 normale d'hyposulfite de sodium ($2I = O$ dissous).

2. — Ozone.

Le gaz contenant de l'ozone est, à l'aide d'un aspirateur à écoulement d'eau, aspiré à travers une solution d'iodure de potassium (tous les joints en caoutchouc doivent être évités) et après acidification avec de l'acide chlorhydrique, l'iode séparé est titré avec de l'hyposulfite de sodium 1/20 normal. $O^3 = I^2$. Le volume du gaz décomposé est calculé avec le volume ou le poids de l'eau écoulée.

3. — Eau.

a) Eau potable et eau pour les usages domestiques et industriels.

Il s'agit ici de la détermination du résidu total, ainsi que du dosage de l'acide sulfurique, du chlore, de l'acide azotique, de l'acide azoteux, de l'ammoniaque, du calcium, du magnésium et des substances organiques. Pour l'eau destinée aux usages industriels, il suffit de doser le résidu solide, le calcium, le magnésium, le chlore, l'acide sulfurique et l'oxyde de fer. (Pour se rendre compte de la qualité d'une eau potable, l'analyse bactériologique⁴ est indispensable.²)

1. *Résidu solide. Perte à la calcination.* — Dans une capsule en platine, on évapore au bain-marie 500-1 000 centimètres cubes, on dessèche le résidu à 100° jusqu'à poids constant, on le met dans l'exciccateur et on le pèse. On chauffe le résidu ainsi obtenu au rouge faible, jusqu'à ce que la substance organique soit brûlée et qu'il paraisse blanc; on l'humecte ensuite plusieurs fois avec une solution aqueuse d'acide carbonique, que l'on a soin d'éliminer à chaque fois par évaporation (cette addition d'eau chargée d'acide carbonique a pour but de retransformer la chaux en carbonate de calcium), on dessèche à 103-105°, et on connaît ainsi la perte à la calcination, le poids du résidu solide, et par différence, approximativement, celui de la substance organique.

2. *L'acide silicique, le fer, l'aluminium, le calcium, le magnésium, les métaux alcalins* sont dosés dans le résidu traité par l'acide chlorhydrique d'après les règles indiquées pour les silicates.

3. *Acide sulfurique.* — 200-500 centimètres cubes, concentrés si c'est nécessaire, sont acidifiés par l'acide chlorhydrique et précipités par le chlorure de baryum.

4. *Chlore.* — Dans 100-200 centimètres cubes, préalablement concentrés si c'est nécessaire, on dose le chlore par titrage avec une solution normale décime d'azotate d'argent.

5. *Acide azotique*³. — Dosage par la méthode gazométrique, voy. p. 143. On peut aussi le transformer par réduction en ammoniac et ensuite le doser sous cette forme (voy. p. 369).

⁴ Voy. W. OHLMULLER, *Guide pratique pour l'analyse de l'eau*, édit. française par L. GAUTIER, p. 175 et suiv. Ch. Béranger, Paris.

² Les nombres limites n'ont qu'une valeur relative.

³ Il faut toujours avoir soin d'effectuer préalablement un essai qualitatif pour acide azotique, acide azoteux et ammoniaque.

6. *Acide azoteux.* — 100 centimètres cubes d'eau sont mélangés avec un excès (5-20 centimètres cubes) de permanganate de potassium (0,34-0,36 gr. par litre), puis additionnés de 5 centimètres cubes d'acide sulfurique, ensuite décolorés avec une solution de sulfate ferro-ammonique (à 3,92 gr. par litre) et l'on titre au rouge en retour avec le permanganate de potassium¹.

7. *Ammoniaque.* — On évapore 1-2 litres de l'eau à analyser. On reprend le résidu par l'acide chlorhydrique et on décompose la solution dans l'azotomètre².

8. *Substances organiques.* — On prépare une solution contenant par litre 0,63 gr. d'acide oxalique ($\text{H}^2\text{C}^2\text{O}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$), puis une autre solution renfermant également par litre 0,32 gr. de permanganate de potassium et l'on détermine le titre de cette dernière solution par rapport à la première; dans ce but, on mélange 100 centimètres cubes d'eau distillée avec 5 centimètres cubes d'acide sulfurique (1 : 3), on chauffe à l'ébullition, on ajoute 3-4 centimètres cubes de permanganate de potassium et on fait bouillir pendant dix minutes. On ajoute ensuite 10 centimètres cubes d'acide oxalique et on titre en retour avec le permanganate de potassium. Lors du titrage de l'eau, on procède de la même manière, des centimètres cubes de permanganate employés on retranche ceux qui ont été consommés pour l'oxydation des 10 centimètres cubes d'acide oxalique et la différence fait connaître la quantité de permanganate qui a été nécessaire pour l'oxydation de la substance organique³.

Parmi les autres essais à effectuer, nous mentionnerons encore les suivants :

9. *Détermination de la dureté.* — Pour savoir si une eau peut être employée aux usages industriels, on détermine sa *dureté*, c'est-à-dire sa teneur en sels de calcium et de magnésium.

On nomme, en Allemagne, *degrés de dureté* les unités de chaux (CaO)

¹ Relativement au dosage colorimétrique avec un mélange d' α -naphtylamine et d'acide sulfanilique ou autrement, ainsi que pour celui de l'acide azotique, nous ne pouvons ici que renvoyer aux ouvrages spéciaux sur l'analyse de l'eau (voy. notamment OHLMULLER, *loc. cit.*, p. 73 et 79).

² L'ammoniaque peut être dosée par la méthode colorimétrique avec le réactif de NESSLER (voy. OHLMULLER, *loc. cit.*, p. 120).

³ Si l'eau contient de l'acide azoteux, on doit retrancher pour chaque partie de ce dernier 1,66 part. de permanganate. Dans le cas de la présence d'ammoniaque, on évapore l'eau rapidement à la moitié de son volume primitif, en la soumettant à une vive ébullition, on étend ensuite au volume primitif et l'on procède comme il a été indiqué.

contenues dans 100 000 parties d'eau. Une eau avec 12 degrés de dureté contient par conséquent dans 100 000 parties 12 parties de chaux¹ combinées à des acides². Sous le nom de *dureté totale* d'une eau, on comprend la quantité totale de la chaux présente sous forme de sels calcaires, et on désigne sous celui de *dureté permanente* la quantité qui reste en dissolution après l'ébullition de l'eau, par laquelle les bicarbonates sont décomposés avec séparation des carbonates normaux. La différence entre les deux valeurs est appelée *dureté temporaire*.

Pour la détermination de la dureté, on opère par la méthode volumétrique : On emploie comme liqueur titrée une solution de savon³, par laquelle les sels de calcium et de magnésium dissous sont séparés à l'état de sels à acides gras insolubles, 45 centimètres cubes de cette liqueur doivent correspondre à 12 milligrammes CaO dans 100 centimètres cubes d'eau.

Fixation du titre de la solution de savon. — On prépare une solution contenant par litre 0,523 gr. de chlorure de baryum ($\text{BaCl}^2 + 2 \text{aq.}$), on en verse 100 centimètres cubes dans un flacon de 200 centimètres cubes avec bouchon à l'émeri et on y fait couler de la solution de savon une quantité suffisante pour qu'il se produise par l'agitation une mousse persistante. On étend ensuite la solution de savon avec de l'alcool de façon que 45 centimètres cubes de solution savonneuse soient nécessaires pour produire la mousse persistante; 45 centimètres cubes de cette solution correspondent alors à 12 milligrammes de chaux (CaO).

Pratique de l'essai. — On opère avec 100 centimètres cubes d'eau de la même façon. Si on obtient plus de 12 degrés de dureté, on recommence la détermination (parce qu'alors le résultat est incertain) avec 10 centimètres cubes que l'on étend préalablement à 100 centimètres cubes avec de l'eau pure. Après avoir ainsi déterminé la *dureté totale*,

¹ La magnésie est convertie en chaux par le calcul.

² En France, un degré de dureté correspond à 1 partie de carbonate de calcium (CaCO^3) dans la même quantité d'eau, et en Angleterre un degré de dureté indique 1 partie de carbonate de calcium dans 70 000 parties d'eau, de sorte que :

1° de dureté allemand =	1°,25 de dureté anglais =	1°,79 de dureté français.
1° — français =	0°,56 — allemand =	0°,7 — anglais.
1° — anglais =	1°,43 — français =	0°,8 — allemand.

³ Pour préparer cette solution, on ramollit au bain-marie 150 grammes d'em-plâtre de plomb, on triture la masse avec 40 grammes de carbonate de potassium, on épuise par l'alcool et on filtre après dépôt; cela fait, on sépare l'alcool du filtratum par distillation et l'on dessèche le savon au bain-marie. 20 grammes sont dissous dans 1 000 grammes d'alcool à 0,921 de densité.

on fait bouillir pendant environ trois quarts d'heure 400-500 centimètres cubes, en remplaçant l'eau évaporée par de l'eau distillée, on filtre le précipité et on ramène le filtratum au volume primitivement mesuré. 100 centimètres cubes de ce filtratum sont alors titrés comme il vient d'être dit et la dureté permanente est ainsi déterminée¹.

10. *Dosage de l'acide phosphorique.* — On évapore 1 litre d'eau dans une capsule en porcelaine, on calcine légèrement le résidu jusqu'à destruction des matières organiques, on sépare l'acide silicique par l'acide azotique et l'on précipite l'acide sulfurique dans le filtratum par la solution molybdique.

11. *Dosage des gaz en dissolution dans l'eau.* — Voy. p. 207.

b) *Eaux minérales.*

(*Eaux de mine.*)

Lors d'une analyse exacte d'une eau minérale, il faut doser non seulement les éléments solides qui s'y trouvent en dissolution, mais souvent aussi les corps gazeux qu'elle renferme.

Cette analyse présente de grandes difficultés; elle comprend les opérations qui doivent être effectuées à la source elle-même et celles que l'on doit pratiquer dans le laboratoire, et elle exige l'emploi de méthodes analytiques différentes suivant le but que l'on se propose d'atteindre.

On pourra avoir à s'occuper de l'hydrogène sulfuré dissous et combiné, de l'acide sulfurique, de l'oxygène, de l'acide carbonique, du chlore, du brome, de l'iode, du fluor et du bore. L'acide azotique et l'ammoniaque pourront attirer l'attention et parmi les autres éléments il y aura aussi lieu de considérer l'acide silicique, l'acide phosphorique, l'arsenic, le fer, l'aluminium, le baryum, le magnésium, le potassium, le sodium, le lithium, etc.

D'autres substances plus rares peuvent aussi se rencontrer dans les eaux minérales.

On trouve en général dans cet ouvrage les renseignements nécessaires pour le dosage de ces éléments; cependant, nous ne pouvons ici que renvoyer aux traités s'occupant spécialement de l'analyse de l'eau, dans lesquels sont données aussi des indications détaillées sur la représentation souvent extrêmement difficile des résultats de l'analyse.

¹ Voy. pour la description de la méthode usitée en France (Méthode hydrotimétrique de BOUTRON et BOUDET) pour la détermination de la dureté de l'eau : W. OHLMÜLLER, *Guide pratique pour l'analyse de l'eau*, p. 109 et suiv.

4. — Peroxyde d'hydrogène.

Dosage volumétrique, voyez page 74. Dosage gazométrique, voyez page 162.

On peut indiquer la teneur p. 100 du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse en poids (voy. p. 74) ou en volume. Pour ce dernier cas, on calcule combien de centimètres cubes d'oxygène sont dégagés par 100 centimètres cubes de peroxyde d'hydrogène. Si, par exemple, 600 centimètres cubes O sont dégagés de 100 centimètres cubes H_2O_2 , on dit que le peroxyde d'hydrogène essayé est à 6 volumes p. 100.

CHAPITRE VII

CALCUL DES ANALYSES

A. — CALCUL EN CENTIÈMES DES RÉSULTATS DES ANALYSES

Lorsqu'on a fait passer les différents éléments d'une substance à analyser sous une forme pondérable et qu'on les a pesés, on doit déterminer numériquement la composition proprement dite de la substance. Dans ce but, on calcule, pour plus de clarté et pour rendre les comparaisons plus faciles, les résultats obtenus pour 100 parties de la substance employée, on indique par conséquent les valeurs trouvées en centièmes.

Lors de l'analyse d'un alliage d'argent et de cuivre, on ne se contentera pas, par conséquent, de dire : Dans 1,1040 gr. d'alliage, il y a 0,9936 gr. Ag et 0,1104 gr. Cu, mais au lieu de cela on indiquera préférablement comme résultat $\frac{99,36}{1,104} = 90$ p. 100 Ag et $\frac{11,04}{1,104} = 10$ p. 100 Cu ; on est alors également en position de pouvoir comparer les valeurs obtenues avec celles que d'autres ont trouvées.

La voie par laquelle est obtenue la valeur centésimale en les différents éléments diffère cependant avec la méthode suivie pour l'analyse.

Si l'élément dont il s'agit est *pesé directement tel quel*, la teneur pour 100 se déduit *immédiatement*, comme c'est le cas, par exemple, pour l'alliage que nous venons de citer, si l'argent et le cuivre ont été précipités par électrolyse.

Si au contraire dans le cours de l'analyse on a fait entrer l'élément en question dans *une autre forme de combinaison* et si on l'a pesé sous cette forme, il faut d'abord calculer combien il y a du corps cherché dans la combinaison séparée. Ce n'est qu'avec les nombres ainsi trouvés que l'on peut calculer les valeurs centésimales pour la substance analysée.

Supposons par exemple, que lors de l'analyse de l'alliage d'argent mentionné plus haut, on ait trouvé avec 1,1040 gr. de l'alliage, 1,3202 gr. AgCl et 0,1383 Cu²S.

On a d'abord à effectuer le calcul suivant :

Comme une molécule AgCl (= 143,387 part. en poids) contient un atome Ag (= 107,934 part. en poids), on doit compter (d'après la proportion 143,387 : 107,934 = 1,3202 : x) pour 1,3202 gr. AgCl $\frac{1,3202 \times 107,934}{143,387}$ gr. Ag et (d'après l'équation $\text{Cu}^2\text{S} : \text{Cu}^2 = 159,26 : 127,2 = 0,1383 : y$) pour 0,1383 gr. $\text{Cu}^2\text{S} : \frac{0,1383 \times 127,2}{159,26}$ gr. Cu.

On obtient, par conséquent, pour le calcul *centésimal* les valeurs suivantes :

$$\frac{1,3202 \times 107,934 \times 100}{143,387 \times 1,104} = 90,016 \text{ p. } 100 \text{ Ag.}$$

$$\frac{0,1383 \times 127,2 \times 100}{159,26 \times 1,104} = 10,005 \text{ p. } 100 \text{ Cu.}$$

Si l'on écrit ces formules comme il suit :

$$\frac{107,934 \times 100}{143,387} \times \frac{1,3202}{1,104} \quad \text{et} \quad \frac{127,2 \times 100}{159,26} \times \frac{0,1383}{1,104},$$

on voit immédiatement que les facteurs :

$$\frac{107,934 \times 100}{143,387} \quad \text{c'est-à-dire} \quad \frac{\text{Ag} \times 100}{\text{AgCl}}$$

et $\frac{127,2 \times 100}{159,26} \quad \text{c'est-à-dire} \quad \frac{2 \text{ Cu} \times 100}{\text{Cu}^2\text{S}}$

ne sont rien autres que la teneur pour 100 du corps séparé en la substance cherchée. Cette valeur peut être calculée une fois pour toutes, comme cela a eu lieu dans les tableaux donnés plus loin.

Si nous la désignons par P, la teneur pour cent de la substance analysée ou le corps à doser est déduite par multiplication de P par la quantité trouvée de la combinaison sous la forme de laquelle le corps à doser a été séparé, et division de la valeur obtenue par le poids de la substance employée.

On a déjà fait remarquer que le mode de la séparation et la nature de la combinaison dans laquelle un élément est obtenu exercent sur l'exactitude du résultat à obtenir une influence sensible (voy. p. 7-9).

Mais quel que soit le mode de séparation employé pour un corps et quelle que soit la forme sous laquelle il ait été séparé, même si tous les éléments d'un corps ont été déterminés *directement*, on n'obtient jamais 100 exactement en additionnant les valeurs centésimales. Cela ne pourrait être qu'un hasard. Il y aura toujours une *perte* ou un *excès*. Les raisons de ce fait ont déjà été indiquées précédemment (voy. p. 7 et 8). Toutes les circonstances qui peuvent produire de pareilles

différences doivent être connues. Dans les premiers chapitres de cet ouvrage, on a également toujours attiré l'attention sur ces circonstances. On ne doit jamais hésiter à recommencer une analyse, dont le résultat inexact peut leur être attribué.

En tout cas, lors de la représentation des résultats, on doit indiquer la perte sans délour et non pas — comme on le fait quelquefois d'une façon extrêmement compliquée — la répartir sur tous les éléments, de sorte qu'elle disparaisse entièrement. On comprend immédiatement que la perte touchera toujours principalement l'un ou l'autre des éléments (voy. plus loin p. 499). En général, les corps qui sont séparés au commencement d'une analyse doivent être dosés plus exactement que ceux qui ne sont précipités que plus tard.

B. — CALCUL STOECHIMÉTRIQUE DES ANALYSES ET CONSTRUCTION DE LA FORMULE

I. — Généralités.

Dans beaucoup de cas, comme lors de l'analyse d'alliages, de métaux, de scories, de verres, etc., il est en général tout à fait suffisant d'indiquer les résultats de l'analyse en centièmes. Mais pour les recherches scientifiques, cette représentation du résultat n'est qu'un degré intermédiaire dans le calcul, car dans ces recherches il s'agit de déduire des résultats de l'analyse la nature chimique, la *formule* de la combinaison examinée.

Rien n'est plus simple que cela, si l'on se rappelle que toute combinaison chimique dépend de la nature et du nombre des atomes qui y sont contenus. Toute substance analysée, qui constitue une combinaison chimique caractérisée, ne peut par conséquent contenir les éléments que dans la proportion de leurs poids atomiques.

Si, par exemple, l'analyse d'une blende a donné 66,34 p. 100 Zn et 33,66 p. 100 S, ces valeurs divisées par le poids atomique du zinc et du soufre, doivent représenter le nombre relatif des atomes contenus dans la combinaison. Les *quotients atomiques* $\frac{66,34}{65,40} = 1,0133$ et $\frac{33,66}{32,06} = 1,05$ exprimeraient, par conséquent, le nombre relatif d'atomes de zinc et de soufre. Mais ces deux nombres sont comme 1 : 1,033, par conséquent, si près de = 1 : 1, que la formule de la combinaison analysée doit évidemment être ZnS ou un multiple de celle-ci¹.

¹ Comme nous ne pouvons pas déterminer la grandeur moléculaire réelle de la plupart des combinaisons minérales, la valeur du facteur avec lequel nous devons multiplier ZnS reste douteuse.

Mais un pareil calcul stœchiométrique n'est pas seulement nécessaire lorsqu'il s'agit de déterminer la nature de la combinaison chimique, il offre aussi une grande importance pour d'autres objets. Il permet de contrôler exactement l'analyse et aussi la pureté de la substance essayée.

On a analysé, par exemple, un corps dont les caractères extérieurs permettent à n'en pas douter que l'on a affaire à une combinaison chimique, et cependant on a obtenu pour les quotients atomiques des valeurs qui ne correspondent pas à la loi des proportions définies. Cela prouve évidemment que l'analyse était défectueuse ou que la substance n'était pas pure.

Souvent aussi, pour les produits industriels, comme les alliages, les scories, etc., on a reconnu l'utilité de l'établissement d'une formule, et fréquemment ce n'est qu'ainsi qu'on a pu se rendre compte que l'on avait affaire à des combinaisons chimiques définies, dont la nature est devenue importante pour l'explication des processus de formation, pour le perfectionnement ultérieur des procédés industriels, etc.

On devra donc se conformer à la règle suivante :

Pour l'établissement d'une formule, on divise le poids de chacun des différents éléments par le poids atomique de l'élément en question. Les quotients ainsi obtenus expriment le nombre relatif des atomes contenus dans la substance essayée.

II. — Exemples.

1. — Pour le calcul des combinaisons chimiques simples.

a) *Blende*. — Supposons, comme on l'a indiqué plus haut, que l'on ait trouvé à l'analyse 66,54 p. 100 Zn et 33,66 p. 100 S (le soufre ayant été dosé par différence) et que l'on ait obtenu de la façon indiquée plus haut, comme quotients atomiques (A-Q) $1,034 : 1,05 = 1 : 0,93$, on a sans aucun doute affaire, comme on l'a dit, à un corps qui contient pour 1 atome de zinc 1 atome de soufre.

Comme ici, on trouvera toujours, lors du calcul d'analyses, des divergences avec les proportions simples. Elles sont une conséquence des erreurs inhérentes à toute opération empirique. Et c'est précisément le but du calcul stœchiométrique d'indiquer les proportions exactes et de corriger conformément à cette indication les quotients trouvés. Plus cette correction est faible, plus les analyses sont exactes. Mais si l'on trouve une proportion qui tient le milieu entre deux proportions

simples, on restera dans le doute sur la question de savoir quelle est celle qui est exacte. En pareils cas, l'analyse est le plus souvent inapplicable au calcul stœchiométrique, parce que la substance était un mélange ou que les chiffres de l'analyse ne sont pas exacts.

Si, dans l'exemple mentionné précédemment, l'analyse de la blende a appris que le zinc et le soufre sont combinés atome à atome, on a pour cette substance la formule ZnS .

La manière la plus claire de mettre en évidence le degré d'exactitude d'une analyse consiste à comparer la composition *calculée* avec la composition *trouvée*. On obtient celle-là par addition des poids atomiques contenus dans la formule en calculant la somme pour 100 parties.

Pour ZnS , la proportion centésimale se calcule comme suit :

$$ZnS : Zn = 97,46 : 65,40 = 100 : x \quad x = 67,104$$

$$ZnS : S = 97,46 : 32,06 = 100 : y \quad y = 32,895.$$

On aurait par conséquent :

		CALCULÉ	TROUVÉ	
Zinc	65,40	67,10	66,34	
Soufre	32,06	32,90	32,66 par différence.	
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
	97,76	100,00	100,00	

Il résulte de là qu'il a été trouvé en moins 0,764 de zinc.

On procède donc toujours comme ici lors du calcul de l'analyse :

A l'aide de la formule déterminée empiriquement, on cherche la composition théorique calculée, on compare celle-ci à la composition trouvée et d'après cela on discute l'analyse elle-même.

b) *Pyrite de cuivre.* — II. Rose a trouvé dans une variété cristallisée :

SOUFRE	CUIVRE	FER	SOMME
—	—	—	—
35,87 p. 100	34,40 p. 100	30,47 p. 100	100,74 p. 100

Les quotients atomiques sont :

$$\begin{array}{r}
 \text{SOUFRE} \quad \text{CUIVRE} \quad \text{FER} \\
 \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \\
 = \frac{35,87}{32,06} : \frac{34,40}{63,60} : \frac{30,47}{55,88} \\
 = 1,12 : 0,54 : 0,54 \\
 = 2,07 : 1 : 1,01
 \end{array}$$

La pyrite de cuivre contient donc indubitablement pour 2 atomes de soufre 1 atome de cuivre et 1 atome de fer, c'est-à-dire que sa formule empirique est $CuFeS_2$.

Résumé :

		CALCULÉ	TROUVÉ	DIFFÉRENCES
Cu	63,60	34,64	34,40	- 0,24
Fe	55,88	30,44	30,47	+ 0,03
S ²	64,12	34,92	35,87	+ 0,95
CuFeS ²	103,60	100,00	100,74	+ 0,74

Les différences montrent qu'il a été trouvé trop de soufre et de fer, trop peu de cuivre, mais en même temps que le soufre a été dosé le plus inexactement.

Pour cet élément, la différence est presque quatre fois aussi grande que pour le cuivre et 32 fois aussi grande que pour le fer.

Comme maintenant :

$$34,92 : 35,37 = 100 : 102,71$$

$$34,64 : 34,40 = 100 : 96,31$$

$$30,44 : 30,47 = 100 : 100,11$$

on peut aussi dire ce qui suit :

L'excès pour le soufre s'élève à 2,71 p. 100

— pour le fer — 0,11 —

La perte pour le cuivre — 0,69 —

des quantités théoriques calculées.

L'excès de l'analyse s'élevant à 0,74 p. 100 provient par conséquent selon toute apparence du soufre trouvé en trop.

Tandis que pour les deux combinaisons simples dont il vient d'être question, de même que pour d'autres oxydes, sulfures, sels halogénés, etc., il ne peut exister aucun doute sur le mode de représentation des résultats analytiques, il y a pour cela plusieurs méthodes pour les oxydes, les sulfosels et autres corps.

C'est ce que nous allons expliquer dans l'exemple suivant.

c) *Dolomie*. — HIRZEL, analysant une variété cristallisée, a obtenu les résultats suivant :

CaO	30,83 p. 100
MgO	21,21 —
CO ²	47,57 —
	99,61 p. 100

PREMIÈRE MÉTHODE DE CALCUL. — On procède comme dans les exemples précédents ; on calcule donc les valeurs centésimales pour Ca, Mg et C, et O par différence.

On a alors :

Ca.	22,04
Mg.	12,80
C	12,97
Par différence : O	<u>52,19</u>
	100,00

Proportion atomique :

Ca	:	Mg	:	C	:	O	
=	$\frac{22,04}{40,13}$:	$\frac{12,80}{24,36}$:	$\frac{12,97}{12}$:	$\frac{51,80}{16}$
=	0,55	:	0,526	:	1,08	:	3,26
=	1	:	1	:	2	:	6

Le minéral est par conséquent CaMgC^2O^6 ou $\text{CaCO}^3 + \text{MgCO}^3$.

Résumé :

		CALCULÉ	TROUVÉ
Ca.	40,13	21,75	22,04
Mg.	24,36	13,20	12,80
C ³	24,00	13,01	12,97
O ⁶	96,00	52,03	52,19 par différence.
<u>CaMgC²O⁶</u>	<u>184,49</u>	<u>99,99</u>	<u>100,00</u>

DEUXIÈME MÉTHODE DE CALCUL. — Conformément à la théorie de la dissociation électrolytique, on considère le corps comme composé des ions électropositifs Ca et Mg et de l'ion électronégatif CO^3 , on transforme par conséquent par le calcul les valeurs trouvées pour CaO et MgO en $\overset{+}{\text{Ca}}$ et $\overset{+}{\text{Mg}}$, celle de CO^3 en $\overset{-}{\text{CO}^3}$.

On a alors :

+		
Ca.		22,04
+		
Mg.		12,80
—		
CO ³		<u>64,87</u>
		99,71

Rapport des ions :

+	+	—			
Ca	:	Mg	:	CO ³	
=	$\frac{22,04}{40,13}$:	$\frac{12,80}{24,36}$:	$\frac{64,87}{60}$
=	0,55	:	0,526	:	1,081
=	1	:	1	:	2

Résumé :

		CALCULÉ	TROUVÉ
+		—	—
Ca	40,13	21,75	22,04
+			
Mg	24,46	13,20	12,80
—			
2CO ³	120,00	65,05	64,87
	<u>184,49</u>	<u>100,00</u>	<u>99,71</u>

Le minéral est par conséquent $\overset{+}{\text{Ca}}, \overset{+}{\text{Mg}}, \overset{-}{2\text{CO}^3}$.

TROISIÈME MÉTHODE DE CALCUL. — Autrefois, on avait coutume, conformément à la théorie dualistique, de représenter les oxysels comme composés de bases et d'acides anhydres. Dans ce cas, le corps doit, par conséquent, être considéré comme formé de : $x \text{CaO} + y \text{MgO} + z \text{CO}^2$ et par suite le résultat doit être représenté comme il suit :

Trouvé :

CaO	30,83	p. 100
MgO	21,21	—
CO ²	47,57	—
	<u>99,61</u>	p. 100

Rapport moléculaire :

	CaO	:	MgO	:	CO ²
=	$\frac{30,83}{56,13}$:	$\frac{21,21}{40,36}$:	$\frac{47,57}{44}$
=	0,55	:	0,526	:	1,08
=	1	:	1	:	2

Résumé :

		CALCULÉ	TROUVÉ
CaO	56,13	30,41	30,83
MgO	40,36	21,87	21,31
2 CO ²	88,00	47,72	47,57
	<u>184,49</u>	<u>100,00</u>	<u>99,61</u>

Le minéral est par conséquent : CaO, MgO, 2CO³.

Si l'on se demande à quelle méthode de représentation des résultats de l'analyse on doit donner la préférence, on répondra que dans tous les cas dans lesquels il importe uniquement de traduire le résultat de l'analyse en une formule, c'est à la première méthode que la préférence devra être donnée.

Dans ce mode de représentation, il est fait abstraction de toute spéculation sur la structure intime de la molécule. Il est tout à fait suffisant pour une nombreuse série de combinaisons simples, mais pour des corps de composition compliquée, il rend extrêmement difficile la comparaison des différents termes de combinaisons analogues.

Dans tous les cas où nous connaissons déjà la nature des ions d'une combinaison, l'emploi du deuxième mode de calcul est permis.

Pour l'alun, $KAl(SO_4)_2 + 12H_2O$, dont les ions sont K^+ , Al^{3+} , SO_4^{2-} , le calcul sera donc établi de la manière suivante :

Le K_2SO_4 trouvé est calculé en K , le Al_2O_3 en Al , le $BaSO_4$ en SO_4 , l'eau est considérée comme de l'eau de cristallisation et maintenant en divisant les nombres ainsi obtenus pour les ions par les constantes correspondantes pour K , Al et SO_4 , on effectue le calcul des quotients, qui doit conduire à la valeur $K^+ : Al^{3+} : SO_4^{2-} : H_2O = 1 : 1 : 2 : 12$.

On calculera en outre les résultats de l'analyse pour K_2CrO_4 en K , CrO_4^{2-} , ceux de $K_2Cr_2O_7$ en K , $Cr_2O_7^{2-}$, et ainsi de suite.

Si la substance en question contient de l'eau dite de constitution, comme, par exemple, $KNaHPO_4 + 7H_2O$, le cas est un peu plus difficile. On doit alors tenir compte de l'eau qui se dégage à basse température à l'état de H_2O et de celle qui prend naissance à haute température sous forme de H . KCl et K_2SO_4 sont calculés en K , $NaCl$ et Na_2SO_4 en Na , $Mg_2P_2O_7$ en PO_4 et on obtient comme résultat final $K^+ : Na^+ : H^+ : PO_4^{3-} : H_2O = 1 : 1 : 1 : 1 : 7$.

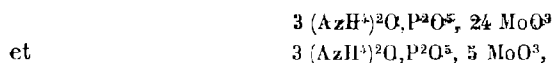
Mais dans des cas innombrables, même les conclusions les plus hardies relativement aux analogies ne peuvent nous donner aucune indication sur la nature des ions-acide et alors la deuxième méthode doit naturellement se trouver en défaut, à moins que l'on ne veuille se lancer dans le champ de la vague spéculation.

Des corps de composition relativement simple sont, par exemple, les tétramolybdates $R^iMo^4O^{13} + xH_2O$ (formule dans laquelle R^i est un métal alcalin). Il est douteux qu'ici R soit un ion. Mais comme nous ne savons pas du tout si le corps contient ou non de l'eau de constitution, si sa formule, par exemple, n'est pas $R^2H^2Mo^4O^{13} + (x-1)H_2O$, c'est-à-dire $RHMo^4O^7 + \frac{x-1}{2}H_2O$, nous ne savons pas non plus quel ion négatif doit être admis. Devons-nous représenter la formule par R^+ , R^+ , Mo^4O^{13} ou par R^+ , H , Mo^4O^7 ?

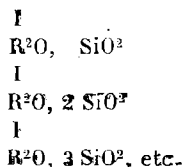
C'est un cas *simple*! Les conditions sont encore infiniment plus compliquées pour des milliers de combinaisons naturelles ou préparées artificiellement. C'est ce qui a lieu, par exemple, pour les sels dits complexes, dont le phosphomolybdate d'ammonium jaune, avec la formule — calculée d'après la première méthode — $(\text{AzH}^+)^3\text{PMo}^{12}\text{O}^{42}$, est un représentant, et dont le phosphomolybdate d'ammonium blanc, avec la formule $(\text{AzH}^+)^6\text{P}^2\text{Mo}^6\text{O}^{24}$, en est un autre; les silicates acides naturels et autres combinaisons se rangent aussi dans cette catégorie de sels.

Dans ces cas et dans d'autres, le mieux est de se servir de la troisième méthode; on représente donc les valeurs trouvées suivant la méthode dualistique et on rend ainsi possible la comparaison de corps dont, sans cela, il serait absolument impossible de découvrir les analogies.

En ayant recours à ce mode de représentation, les deux phosphomolybdates d'ammonium, par exemple, se présentent sous les formes :



et ils peuvent alors être immédiatement comparés entre eux. Les nombreux silicates peuvent être rangés en séries :



Il est évident qu'avec de pareilles formules on ne doit émettre aucune opinion sur la structure intime de la molécule, ni exprimer l'idée d'un retour à la théorie dualistique. Il ne s'agit que d'une simple règle de convenance.

Et cela a une importance d'autant plus grande que le chimiste pratique n'achète pas et ne vend pas la marchandise d'après la teneur centésimale en ions, mais dans le sens de la théorie dualistique. Les engrais sont négociés non pas d'après les « ions — $\overline{\text{PO}}^4$ », mais d'après la teneur en « P^2O^5 », l'alun non pas d'après les « ions — $\overline{\text{Al}}^+$ », mais d'après la teneur en « Al^2O^3 », les chromates d'après la teneur en CrO^3 . On peut par conséquent exiger aussi que les résultats de l'analyse soient représentés pour un chromate sous la forme R^2O et CrO^3 , pour l'alun de potasse sous la forme K^2O , Al^2O^3 , SO^3 et H^2O .

L'étudiant aura donc à se familiariser avec les trois modes de calcul dont il vient d'être question.

d) *Mimétesite*. — Un échantillon provenant d'un gisement de Phénixville a donné :

PbO . . .	74,58	}	D'où on déduit . .	{	Pb	69,23
As ² O ⁵ . . .	23,17				As	15,11
Cl	2,39				Cl	2,39
	100,14				O	13,41

Calcul :

$$\begin{array}{rcccc}
 & \text{Pb} & : & \text{As} & : & \text{O} & : & \text{Cl} \\
 = & \frac{69,23}{206,91} & : & \frac{15,11}{75} & : & \frac{13,41}{16} & : & \frac{2,39}{35,453} \\
 = & 0,335 & : & 0,20 & : & 0,84 & : & 0,067 \\
 = & 5 & : & 3 & : & 12 & : & 1
 \end{array}$$

Le minéral est donc Pb⁵As³O¹²Cl.

Comment ce résultat doit-il être représenté d'après la deuxième méthode? A peu près comme cela : $5\overset{+}{\text{Pb}}$ et $\text{As}^{\ominus 3}\text{O}^{\ominus 3}\text{Cl}$. Il est beaucoup plus simple de doubler la formule et de dire : Nous avons affaire à Pb¹⁰As⁶O²⁶Cl² ou à une combinaison de 3 molécules Pb³(AsO⁴)² et 1 molécule PbCl², ou bien d'écrire le corps ainsi : 3[3PbO, As²O⁵] + PbCl².

2. — Exemples pour le calcul de mélanges isomorphes.

Calcul de mélanges isomorphes. — Un mélange isomorphe se compose de deux ou plusieurs combinaisons isomorphes, qui ont en général une composition analogue et ont le plus souvent l'un ou l'autre des éléments communs. Leur calcul est double : il comprend un *calcul général* et un *calcul spécial*.

Le *calcul général* les considère comme une combinaison unique dans laquelle une partie de l'un des éléments est en quelque sorte remplacée par une quantité équivalente d'un corps isomorphe. *On divise les nombres centésimaux par les poids atomiques leur correspondant, on additionne les quotients des éléments se remplaçant et on compare la somme avec les autres quotients.*

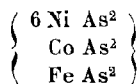
c) *Chloanthite*. — Une variété de Riechelsdorf a donné :

	TROUVÉ :	POIDS ATOMIQUES	QUOTIENTS ATOMIQUES	
Arsenic . .	72,64	75	$\frac{72,64}{75}$	0,968
Nickel . . .	20,74	58,70	$\frac{20,74}{58,70} = 0,353$	} 0,468
Cobalt . . .	3,37	59	$\frac{3,37}{59} = 0,057$	
Fer	<u>3,25</u>	56	$\frac{3,25}{56} = 0,058$	
	100,00			

Si l'on désigne par R les métaux bivalents Ni, Co et Fe, la somme de leurs quotients atomiques est à celle de As = 1 : 2,07, par conséquent en toute apparence = 1 : 2. La formule générale du mélange est donc RAs^2 . Cela veut dire que l'on a affaire à un mélange des trois combinaisons isomorphes $NiAs^2$, $CoAs^2$ et $FeAs^2$.

Le *calcul spécial* d'un mélange isomorphe a pour but de déterminer le nombre des molécules des différentes combinaisons isomorphes, afin d'établir d'après cela la formule *spéciale*. A cet effet, on détermine le rapport dans lequel sont entre eux les différents quotients des éléments se remplaçant. Ce rapport est il vrai toujours *défini*, mais souvent il n'est pas aussi *simple* que celui des éléments d'une combinaison chimique.

Dans le cas précédent, les quotients atomiques de Fe : Co : Ni = 58 : 57 : 353 sont entre eux comme 1 : 1 : 6,2. Nous prendrons pour ces quotients 1 : 1 : 6, c'est-à-dire que nous admettrons 1 at. Fe, 1 at. Co et 6 at. Ni. La formule *spéciale* est alors :



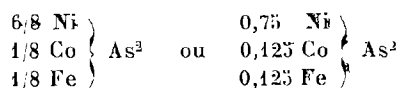
Elle donne lors du calcul :

	CALCULÉ	TROUVÉ
16 As = 1 200	= 71,98	72,64
6 Ni = 342,2	= 21,13	20,74
Co = 59	= 3,54	3,37
Fe = 55,88	= 3,35	3,25
	<u>1667,12</u>	<u>100,00</u>

Fréquemment, on se représente aussi le mélange, lors d'un pareil

calcul spécial, comme une combinaison *unique*, c'est-à-dire comme celle de l'élément *prédominant* dans le mélange, on réduit la formule et le calcul à 1 molécule de cet élément, et l'on indique dans quelle proportion se trouvent les éléments se remplaçant.

Dans le cas présent, de 8 at. $\overset{\text{II}}{\text{R}}$, 6 at. $\overset{\text{II}}{\text{C}}$ = $6/8 = 3/4$ Ni, $1/8$ Co, $1/8$ Fe. On se représente donc le tout comme de l'arséniure de nickel, NiAs_2 , dans lequel $2/8$ du Ni sont remplacés chacun par Co et Fe. On écrit alors la formule :



et on la calcule :

$$\begin{array}{r} 2 \text{ As} = 150 = 71,98 \\ 3/4 \text{ Ni} = 44,02 = 21,13 \\ 1/8 \text{ Co} = 7,18 = 3,54 \\ 1/8 \text{ Fe} = 6,99 = 3,35 \\ \hline 208,39 \quad 99,99 \end{array}$$

(Les petites différences dans la deuxième décimale avec les nombres donnés plus haut s'expliquent facilement.)

Si les formules de mélanges isomorphes sont écrites de cette façon abrégée, les symboles placés l'un sous l'autre des éléments se remplaçant donnent ensemble un atome (s'il n'y a pas un nombre derrière eux).

f) *Sidérose ou fer spathique*. — Dans une variété provenant du pays de Siegen, on a trouvé :

Oxyde ferreux.	47,96
— manganéux.	9,50
— de magnésium	3,12
Acide carbonique	39,19
	<hr/>
	99,77

D'après cela :

		POIDS ATOMIQUE	QUOTIENT ATOMIQUE	
Fe	37,28	55,88	0,667	} 0,878
Mn.	7,31	35	0,134	
Mg.	1,88	24,36	0,077	
C	10,69	12		0,89
O	42,55	16		2,66
	<hr/>			
	99,71			

Par conséquent, $\overset{\text{II}}{\text{R}} : \overset{\text{II}}{\text{C}} : \overset{\text{II}}{\text{O}} = 1 : 1 : 3$; le minéral est donc $\overset{\text{II}}{\text{RCO}_3}$.

Comme les quotients atomiques de Fe : Mn : Mg = 8,63 : 1,73 : 1, c'est-à-dire sont entre eux à peu près comme 23 : 5 : 3, le tout se présente sous la forme 23 FeCO³ + 5 MnCO³ + 3 MgCO³.

On a donc :

		TROUVÉ	
23 Fe = 1 397	= 37,51	FeO . .	48,24 47,96
5 Mn = 275	= 7,38	MnO . .	9,53 9,50
3 Mg = 73,08	= 1,96	MgO . .	3,25 3,12
33 C = 396	= 10,63	CO ² . .	38,98 39,19
99 O = 1 584	= 42,52		
	<hr/>		<hr/>
	3 725,08 100,00		100,00 99,77

g) *Olivine*. — L'olivine provenant du fer météorique, désigné sous le nom de fer de Pallas, contient d'après BERZÉLIUS :

		POIDS		QUOTIENT	
		ATOMIQUE		ATOMIQUE	
Dioxyde de silicium . .	40,86 = Silicium . .	19,21	28,4		0,68
Oxyde de magnésium . .	47,35 = Magnésium . .	28,58	24,36	1,17	} 1,33
Oxyde ferreux	11,72 = Fer	9,11	55,88	0,16	
	<hr/>				
	99,93 = Oxygène . .	43,10	16		2,69
	(Par différence).				

Les quotients atomiques de Si, R et O sont = 1 : 2 : 4, le tout est par conséquent R^{II}SiO³, et — comme Fe : Mg = 1 : 7,2, ce qui nous permet de poser 1 : 7 — on a d'après cela 7 MgSiO³ + FeSiO³.

Nous avons donc :

		CALCULÉ		TROUVÉ	
8 Si = 227,2	= 19,06	Si O ² . .	40,54	40,86	
14 Mg = 341,04	= 28,61	MgO . .	47,40	47,35	
2 Fe = 111,76	= 9,31	FeO . .	12,06	11,72	
32 O = 512	= 42,95				
	<hr/>		<hr/>	<hr/>	
	1 192,00 100,00		100,00	99,99	

Si, dans ce cas, comme on l'a expliqué précédemment, on convertit par le calcul en quotients moléculaires, nous avons :

$$\text{SiO}^2 : \text{MgO} : \text{FeO} = \frac{40,86}{60,4} : \frac{47,35}{40,36} : \frac{11,72}{71,88} = 0,68 : 1,173 : 0,613$$

1,34

Le minéral est donc : 2RO, SiO² ou, comme MgO : FeO sont entre comme 7 : 1 : 2 [7/8 MgO, 1/8 FeO]₂, SiO².

h) *Grenat*. — On a trouvé dans une variété de Sala :

RAPPORT MOLÉCULAIRE				
SiO ²	36,62	0,61	0,61	SiO ²
Al ² O ³	7,53	0,074	} 0,212	} R ² O ³
Fe ² O ³	22,18	0,139		
CaO	31,80	0,5665	} 0,615	} RO
MgO	4,95	0,0483		

Le tout est, par conséquent, $3\overset{\text{II}}{\text{RO}}, 3\overset{\text{III}}{\text{R}^2\text{O}^3}, 3\text{SiO}_2$, ou $\text{R}^3\text{R}^2\text{Si}^3\text{O}^{12}$ et comme CaO : MgO sont entre comme 12 : 1 et Fe²O³ : Al²O³ comme 2 : 1, on a : 3 [1/13 MgO, 12/13 CaO], [1/3 Al²O³, 2/3 Fe²O³], 3SiO².

C. — ANALYSE INDIRECTE

Les éléments, dont les poids atomiques sont différents, mais qui ne se laissent que difficilement séparer, peuvent être déterminés quantitativement à l'aide de l'analyse dite *indirecte*.

Exemple 1. — Supposons qu'il s'agisse d'un mélange de KCl et de NaCl, et admettons que son poids total soit = a et que la quantité du chlore qu'il renferme ait été trouvée = b . Soit = x le poids du potassium cherché et = y celui du sodium.

On a alors :

$$\text{I.} \quad x + y = a - b.$$

Une deuxième équation pour les deux inconnues résulte des considérations suivantes :

Dans KCl, 39,15 parties en poids K sont combinées avec 35,453 parties en poids Cl.

Dans NaCl, 23,05 parties en poids Na sont combinées avec 35,453 parties en poids Cl.

Par conséquent :

x parties en poids K doivent être combinées avec $x \frac{35,453}{39,15}$ parties en poids Cl = 0,9056 parties en poids Cl.

y parties en poids Na doivent être combinées avec $y \frac{35,453}{23,05}$ parties en poids Cl = 1,5381 parties en poids Cl.

Nous avons d'après cela :

$$0,9056 x + 1,5381 y = b.$$

Par conséquent :

$$x = \frac{1,5381(a-b) - b}{\frac{35,453}{23,05} - \frac{35,453}{39,15}} = \frac{1,5381(a-b) - b}{0,63252}$$

. *Exemple 2.* — Admettons que dans un mélange de $K^2SO^4 + Na^2SO^4$ (du poids a), SO^3 ait été trouvé $= b$. Nous posons $K^2O = x$, $Na^2O = y$ et nous avons :

I. $x + y = a - b$.

II. $\frac{x \ 80,06}{94,3} + \frac{y \ 80,06}{62,10} = b$ ou $0,849x + 1,2892y = b$.

Exemple 3. — Il s'agit du dosage du strontium et du calcium. Admettons que l'on ait pesé ensemble les deux éléments sous forme de carbonates et que ceux-ci aient été transformés en sulfates. Soient a le poids total des carbonates, b celui des sulfates, x le poids cherché de CaO, et y celui de SrO; nous avons alors :

$$\left. \begin{array}{l} CaSO^4 : CaO = 136,19 : 56,13 \\ SrSO^4 : SrO = 183,7 : 103,64 \\ CaCO^3 : CaO = 100,13 : 56,13 \\ SrCO^3 : SrO = 147,64 : 103,64 \end{array} \right\} \text{Par conséquent} \left\{ \begin{array}{l} x \frac{100,13}{56,13} + y \frac{147,64}{103,64} = a \\ x \frac{136,19}{56,13} + y \frac{183,7}{103,64} = b \end{array} \right.$$

c'est-à-dire les deux équations :

$$\begin{aligned} 1,7839x + 1,4245y &= a \\ 2,4263x + 1,7725y &= b. \end{aligned}$$

Exemple 4. — Il s'agit du dosage du chlore et du brome. Nous admettons que les deux éléments ont été précipités ensemble sous forme de sels d'argent et que le poids total a été trouvé $= a$. Nous supposons également que le mélange a été ensuite, par chauffage dans un courant de chlore, transformé en chlorure d'argent et que le poids de ce dernier a été trouvé $= b$.

Nous posons $AgCl = x$, $AgBr = y$.

Si $AgBr$ (187, 894) est transformé en $AgCl$ (143, 387), on trouvera pour 187,894 parties en poids 143,387 parties en poids. Une perte de 44,507 parties en poids correspond par conséquent à 187,894 parties en poids, $AgBr$.

Nous avons alors :

$$187,894 : 44,507 = y : (a - b),$$

par conséquent :

$$y = \frac{187,894 : \times (a - b)}{44,507} = 4,2217(a - b).$$

et

$$x = a - y.$$

Exemple 5. — On a analysé, par exemple, un brome brut contenant du chlore en en décomposant une quantité pesée (a) avec de l'iodure de potassium et titrant l'iode mis en liberté par l'hyposulfite de sodium et on a calculé pour chlore (b).

On a alors (soit $\text{Cl} = x$, $\text{Br} = y$) :

I. $x + y = a.$

et (d'après la proportion $79,96 : 35,453 = y : \frac{y \times 35,453}{79,96}$)

II. $x + \frac{y \times 35,453}{79,96} = b.$

Dans les calculs précédents, de même que dans ceux qui ont été effectués dans le texte du livre, surtout dans le Chapitre II, on s'est servi des poids atomiques rapportés à l'unité oxygène, c'est-à-dire à $\text{O} = 16$ et $\text{H} = 1,0076$. Les valeurs qui se trouvent dans la table I ont aussi été calculées d'après ces mêmes poids atomiques.

La table II contient au contraire les poids atomiques calculés avec l'unité hydrogène, c'est-à-dire avec $\text{H} = 1$ et $\text{O} = 15,88$ et on a indiqué les valeurs qui en résultent.

Un simple examen montre que la teneur centésimale des combinaisons chimiques reste la même, que l'on pose $\text{H} = 1$ ou $\text{O} = 16$, que seule change la grandeur moléculaire des valeurs respectives et que pour les calculs effectués précédemment le choix de l'unité est sans aucune influence sur le résultat pratique.

Ce n'est pas ici le lieu d'entrer dans des développements, relativement au choix de l'une ou de l'autre unité; mais tout chimiste en réfléchissant peut facilement reconnaître que les erreurs d'analyse peuvent être beaucoup plus grandes que les différences résultant de l'emploi du poids atomique, rapportés à l'une ou à l'autre unité. Même si l'on arrondit les poids atomiques — ce qui est en soi peu scientifique¹ — il n'en résultera, s'il ne s'agit pas de recherches rigoureusement scientifiques ou physico-chimiques, aucune influence fâcheuse sur l'exactitude du résultat.

¹ Ce serait à peu près aussi incorrect que si pour des mesures de longueur on employait, le sachant, un mètre faux.

APPENDICE

CONTROLE DES POIDS ET DES APPAREILS DE MESURE

On doit admettre, pour obtenir des résultats utiles, dans les opérations décrites dans les chapitres précédents, que l'on est en possession d'une série de poids exacts et d'appareils de mesure exactement jaugés.

Si le commençant doit aussi se contenter de l'assurance donnée par le professeur que ces conditions fondamentales sont remplies, il est cependant absolument indispensable que, lorsqu'on est plus avancé, on puisse, le cas échéant, vérifier soi-même ce point important.

A. — ESSAI DE LA SÉRIE DE POIDS

Ce qui importe le plus dans les travaux chimiques, ce n'est pas la détermination des poids absolus, mais celle des rapports pondéraux. C'est pour cela que l'on peut ne pas faire attention à l'inégalité de bras que peut présenter la balance, si l'on a soin de toujours placer sur un seul et même plateau les poids ou la charge.

Mais on peut aussi trouver très simplement le poids réel d'un corps avec une balance à bras inégaux, en effectuant une double pesée à droite et à gauche et prenant la moyenne arithmétique des pièces de poids placées des deux côtés.

Pour essayer une série de poids et dresser une table de contrôle, on détermine d'abord, d'après la méthode de la double pesée, le rapport des pièces de poids entre elles et ensuite on rapporte tous les poids à l'un d'eux.

Si l'on désigne les
pièces de : 50 gr. 20 gr. 10 gr. 10 gr. 5 gr. 2 gr. 1 gr. 1 gr. 1 gr.
par : A B C D a b c d e¹

¹ Les pièces de poids identiques, par conséquent C, D, ou c, d, e, doivent, si les séries sont bien conditionnées, pouvoir être distinguées par des signes extérieurs, par exemple, au moyen de marques frappées, ou des inscriptions avec des lettres différentes ou bien encore par des formes différentes.

on trouve, par exemple, à

DROITE	GAUCHE
A	B + C + D + p mgr.
B + C + D + n mgr.	A

correspondant à

Le véritable poids de A est alors $B + C + D + 1/2(p + n)$ mgr. On procédera d'une façon analogue pour B, C, etc. et, si la valeur déduite de la moyenne arithmétique est désignée par $\alpha, \beta, \gamma, \dots$, on a la table suivante :

$$\begin{array}{rcl} A = B + C + D + \dots & \alpha \\ B = C + D & + \dots & \beta \\ D = C & + \dots & \gamma \\ a + b + c + d + e = C & + \dots & \delta \end{array}$$

dans laquelle α, β, \dots sont des valeurs positives ou négatives.

Si maintenant on rapporte tous les poids à la pièce C, on a pour la somme de tous les poids la valeur :

$$10 \times C + (\alpha + 2\beta + 4\gamma + 2\delta),$$

si en outre on admet que la somme des gros poids est exacte, on a l'équation :

$$10 C + (\alpha + 2\beta + 4\gamma + 2\delta) = 100 \text{ gr.}$$

par conséquent

$$C = \frac{100}{10} \text{ g} - \frac{\alpha + 2\beta + 4\gamma + 2\delta}{10}.$$

Si l'on pose la dernière valeur = σ , on a maintenant la table de correction suivante :

$$\begin{array}{l} A = 50 \text{ gr.} - 5\sigma + \alpha + \beta + 2\gamma + \delta \\ B = 20 \text{ gr.} - 2\sigma + \beta + \gamma \\ C = 10 \text{ gr.} - \sigma \\ D = 10 \text{ gr.} - \sigma + \gamma \\ a + b + c + d + e = 10 \text{ gr.} - \sigma + \delta. \end{array}$$

D'une façon analogue, on compare a, b, c, d, e entre eux et les fractions du gramme entre elles ; mais pour ces dernières on peut ne pas avoir recours à la double pesée — même avec une balance à bras inégaux.

Si l'on veut rapporter une pareille table de correction au poids réel, il faut encore comparer une des pièces de poids ou leur somme avec un poids normal¹.

¹ Une réduction de la pesée au vide est quelquefois nécessaire. Si l'on désigne par G le poids trouvé dans l'air lors de la pesée, par L le poids réel, si S est la densité du corps et 8,4 celle du laiton, $L = G \left[1 + 0,0012 \left(\frac{1}{8} - 0,12 \right) \right]$.

B. — VÉRIFICATION DES APPAREILS DE MESURE

Pour les appareils de mesure jaugés employés dans les travaux chimiques, l'unité adoptée est le *litre réel*, c'est-à-dire le volume occupé par 1 000 grammes d'eau à 4° C, pesés dans le vide. Dans l'air atmosphérique à 15° C, température usuelle, à laquelle, à cause de sa commodité, sont rapportés les appareils de mesures chimiques, et à la pression barométrique de 760 millimètres, le litre ne pèse que 998,07 gr.

On détermine toujours la capacité d'un *ballon jaugé* par pesée avec de l'eau distillée. Si un vase ajusté par remplissage doit contenir p cm³ d'eau rapportée à 15°, on le place (après l'avoir convenablement nettoyé, voy. p. 49) avec $p \times 0,99807$ gr. sur le plateau droit de la balance, on fait la tare à gauche, on enlève le poids et le vase, on remplit ce dernier jusqu'à la marque (voy. p. 51), on le reporte sur le plateau de la balance et on ajoute des poids à droite ou à gauche, jusqu'à ce que la balance soit en équilibre.

On trouve ainsi le poids du contenu du vase à une température déterminée, à une certaine hauteur barométrique, etc.¹. La différence entre le poids réel du contenu du vase à 15° et à 760 millimètres et celui qui a été déterminé est la correction que maintenant on apporte en ajoutant ou en enlevant de l'eau, après quoi on détermine la position du ménisque, que l'on marque avec une bande de papier et que — après avoir effectué un nouveau contrôle par pesée — on grave sur le verre.

Pour vérifier les pipettes, on fait la tare d'un petit ballon de grandeur convenable et muni d'un bouchon ne le fermant qu'imparfaitement, et tout en observant les précautions indiquées à la page 53, on y laisse couler le contenu de la pipette à vérifier. Si, après la pesée et la réduction, on ne trouve pas le contenu réel, par exemple, au lieu de 100 centimètres cubes, 100,4 gr., on établit à une distance suffisante de la marque, au-dessus ou au-dessous, en collant une bande de papier, une marque nouvelle, on remplit jusqu'à celle-ci et on repèse. On a trouvé, par exemple, 99,7 gr. pour la deuxième marque. Si maintenant on mesure la distance entre les deux marques, on peut par le calcul trouver la véritable position de la marque; on indique celle-ci avec une bande de papier et, pour contrôler, on pèse de nouveau, après quoi on grave la marque sur le verre.

Les burettes et les pipettes graduées, de même que les *tubes mesureurs des appareils gazométriques*, doivent être pesés de 1 en 1, ou

¹ Avec des poids en laiton, l'air offrant une teneur en humidité moyenne normale.

de 5 en 5, ou de 10 en 10 centimètres cubes, après quoi on construit une table de correction, en notant à partir de 0 toutes les grandeurs, par conséquent 1, 2, 3, 4, 5, 6, etc. centimètres cubes avec l'erreur les concernant (voy. p. 202). Pour le calibrage de tubes mesureurs non fermés par des robinets de verre, on emploie avec avantage un dispositif indiqué par OSTWALD, auquel nous renvoyons. Ces questions sont d'ailleurs traitées avec tous les détails nécessaires dans les ouvrages spéciaux sur les travaux physico-chimiques¹.

¹ Voy. notamment W. OSTWALD et B. LUTHER, *Manuel pratique des mesures physico-chimiques*, édit. française par AD. JOUSSE, p. 446 et suiv. Ch. Béranger, Paris.

TABLES

POUR LE CALCUL DES ANALYSES PONDÉRALES

I

TABLE POUR LE CALCUL DES ANALYSES PONDÉRALES¹ POUR

O = 16, H = 1,0076.

	POIDS ATOMIQUE	DOSÉ SOUS FORME DE	POIDS ATOMIQUE OU POIDS MOLECULAIRE	100 PARTIES DE LA SUBSTANCE PESÉE CORRESPONDENT A
Ag	107,934	AgCl	143,387	75,28 Ag 80,85 Ag ² O
Al	27,1	Al ² O ³ AlPO ³	102,20 122,10	53,03 Al 22,19 Al 41,85 Al ² O ³
As	75,0	Mg ³ As ² O ⁷	310,7	48,28 As 74,03 As ³ O ⁵ 63,73 As ² O ³ 79,18 AsO ³ 87,47 AsO ³
Az	14,04	Pt	194,8	14,44 Az 17,52 AzH ³ 18,55 AzH ⁴ 26,77 (AzH ⁴) ² O 64,73 HAzO ³ 48,31 HAzO ³ 63,70 AzO ³ 47,27 AzO ²
B	11,0	KBF ⁴	126,35	8,74 B 27,70 B ² O ³ 46,70 BO ³
Ba	137,43	BaSO ⁴	233,49	58,86 Ba 65,71 BaO
Bi	208,5	Bi ² S ³	513,2	81,26 Bi 90,61 Bi ² O ³
Br	79,96	AgBr Ag	187,894 107,934	42,56 Br 74,08 Br
C	12,0	CO ²	44,00	27,27 C 136,36 CO ³
Ca	40,13	CaO CaSO ⁴	56,13 136,19	71,49 Ca 29,47 Ca 41,21 CaO
Cd	112,4	CdSO ⁴	208,5	53,91 Cd 61,58 CdO

¹ Cette table ne contient pas les nombres nécessaires qui ont déjà été donnés dans le texte.

	POIDS ATOMIQUE	DOSÉ SOUS FORME DE	POIDS ATOMIQUE OU POIDS MOLECULAIRE	100 PARTIES DE LA SUBSTANCE PESÉE CORRESPONDENT A
Cl	35,453	AgCl	143,387	24,73 Cl
		Ag	107,934	32,85 Cl
Co	59,00	Co ³ O ³	241,0	73,44 Co
Cr	52,12	Cr ² O ³	152,24	68,47 Cr
				131,53 Cr ² O ³
				152,55 CrO ⁴
Cu	63,6	CuO	79,6	79,90 Cu
		Cu ² S	159,26	79,87 Cu
				99,96 CuO
Fe	55,88	Fe ² O ³	159,76	69,96 Fe
		FePO ⁴	150,9	89,99 FeO
				37,03 Fe
				52,94 Fe ² O ³
				47,63 FeO
F	19,05	CaF ²	78,23	48,70 F
H	1,0076	H ² O	18,0152	11,19 H
				88,81 O
				188,82 OH
Hg	200,0	HgCl	235,5	84,93 Hg
		HgS	232,4	91,72 HgO
				86,17 Hg
				93,06 HgO
I	126,85	AgI	234,78	54,03 I
		Ag	107,934	117,52 I
K	39,15	KCl	74,60	52,48 K
		K ² SO ⁴	174,36	63,20 K ² O
		K ² PtCl ⁶	485,8	44,91 K
				54,08 K ² O
				100 Pt = 40,19 K
				48,41 K ² O
				76,59 KCl
				89,51 K ² SO ⁴
Li	7,03	LiCl	42,483	16,55 Li
Mg	24,36	MgO	40,36	35,38 Li ² O
		Mg ² P ² O ⁷	222,7	60,36 Mg
				21,88 Mg
Mn	55,0	Mn ³ O ⁴	229,0	36,25 MgO
		MnS	87,1	73,05 Mn
				93,01 MnO
				63,15 Mn
Mo	96,0	MoO ³	144,0	81,52 MnO
Na	23,05	NaCl	58,50	66,67 Mo
		Na ² SO ⁴	142,16	39,40 Na
				53,08 Na ² O
				32,43 Na
				43,68 Na ² O
Ni	58,70	Ni	58,70	127,26 NiO
P	31,0	Mg ² P ² O ⁷	222,7	27,84 P
				63,76 P ² O ⁵
				85,32 PO ⁴
		AlPO ⁴	122,10	25,39 P

	POIDS ATOMIQUE	DOSÉ SOUS FORME DE	POIDS ATOMIQUE OU POIDS MOLÉCULAIRE	100 PARTIES DE LA SUBSTANCE PESÉE CORRESPONDENT A
				58,15 P ² O ⁵
				77,80 PO ⁴
		FePO ⁴	150,9	20,54 P
				47,05 P ² O ⁵
				62,955 PO ⁴
Pb	206,91	PbCl ²	277,82	74,48 Pb
		PbSO ⁴	302,97	80,24 PbO
				68,29 Pb
				73,58 PbO
S	32,06	PbO ²	238,91	86,60 Pb
		BaSO ⁴	233,49	13,73 S
				34,29 SO ³
				41,14 SO ⁴
				42,01 H ² SO ⁴
				14,60 H ² S
				27,44 SO ²
		Ag	107,934	14,85 S
Sb	120,20	Sb ² O ⁴	304,40	78,98 Sb
				94,75 Sb ² O ³
				105,25 Sb ² O ⁵
				121,03 SbO ⁴
		Sb ² S ³	336,6	71,42 Sb
				85,68 Sb ² O ³
				95,19 Sb ² O ⁵
Si	28,4	SiO ²	60,4	109,45 SbO ⁴
				47,02 Si
Sn	119,0	SnO ²	151,10	126,49 SiO ³
				78,81 Sn
Sr	87,64	SrO	103,64	110,6 SnO ³
		SrCO ³	147,64	84,56 Sr
				59,36 Sr
				70,20 SrO
		SrSO ⁴	183,7	47,71 Sr
				50,42 SrO
Ti	48,14	TiO ²	80,14	60,07 Ti
				119,96 TiO ³
Tu	184,0	TuO ³	232,0	79,31 Tu
				106,9 TuO ⁴
V	51,2	V ² O ⁵	182,4	56,14 V
				108,77 VO ³
				126,33 VO ⁴
Zn	65,4	ZnO	81,4	80,35 Zn
		ZnS	97,46	67,10 Zn
				83,52 ZnO

II

TABLE POUR LE CALCUL DES ANALYSES PONDÉRALES¹ POUR

H = 1, O = 15,88

	POIDS ATOMIQUE	DOSÉ SOUS FORME DE	POIDS ATOMIQUE OU POIDS MOLECULAIRE	100 PARTIES DE LA SUBSTANCE PESÉE CORRESPONDENT A
Ag	107,12	AgCl	142,3	75,28 Ag 80,85 Ag ² O
Al	26,9	Al ² O ³	101,44	53,03 Al
		AlPO ⁴	121,19	22,19 Al
As	74,4	Mg ² As ² O ⁷	308,82	41,85 Al ² O ³
				48,28 As
				74,03 As ² O ⁵
				63,73 As ² O ³
				79,18 AsO ³
Az	13,93	Pt	193,3	89,47 AsO ⁴
				14,41 Az
				17,52 AzH ³
				18,55 AzH ⁴
				26,77 (AzH ⁴) ² O
				64,73 HAzO ³
				48,31 HAzO ²
				63,70 AzO ³
				47,27 AzO ²
				8,71 B
B	10,9	KBF ⁴	125,36	27,70 B ² O ³
				46,70 BO ³
Ba	136,4	BaSO ⁴	231,75	58,86 Ba 65,71 BaO
Bi	206,9	Bi ² S ³	509,29	81,26 Bi 90,61 Bi ² O ³
Br	79,36	AgBr	186,48	42,56 Br
		Ag	107,12	74,08 Br
C	11,91	CO ²	43,67	27,27 C
				136,36 CO ³
Ca	39,8	CaO	55,68	71,49 Ca
		CaSO ⁴	135,15	29,47 Ca 41,24 CaO
Cd	111,6	CdSO ⁴	206,95	53,91 Cd
				61,58 CdO

¹ Cette table ne contient pas les nombres nécessaires qui ont déjà été donnés dans le texte.

	POIDS ATOMIQUE	DOSÉ SOUS FORME DE	POIDS ATOMIQUE OU POIDS MOLECULAIRE	100 PARTIES DE LA SUBSTANCE PESÉE CORRESPONDENT A
Cl	35,48	AgCl	142,3	24,73 Cl
Co	58,56	Ag	107,12	32,85 Cl
Cr	51,7	Co ³ O ⁴	239,2	73,44 Co
		Cr ² O ³	151,04	68,47 Cr
				131,53 CrO ³
				152,55 CrO ⁴
Cu	63,4	CuO	78,98	79,90 Cu
		Cu ² S	158,03	79,87 Cu
				99,96 CuO
Fe	55,5	Fe ² O ³	158,64	69,96 Fe
		FePO ⁴	149,79	89,99 FeO
				37,03 Fe
				52,94 Fe ² O ³
				47,63 FeO
F	18,9	CaF ²	77,6	48,70 F
H	1,0	H ² O	17,88	11,19 H
				88,81 O
				188,82 OH
Hg	198,5	HgCl	233,68	84,93 Hg
		HgS	230,33	91,72 HgO
				86,17 Hg
				93,06 HgO
I	125,90	AgI	233,02	54,03 I
		Ag	107,12	117,52 I
K	38,86	KCl	74,04	52,48 K
				63,20 K ² O
		K ² SO ⁴	173,07	44,91 K
				54,08 K ² O
		K ² PtCl ⁶	482,1	100 Pt = 40,19 K
				48,41 K ² O
				71,59 KCl
				89,51 K ² SO ⁴
Li	6,98	LiCl	42,16	16,55 Li
				35,38 Li ² O
Mg	24,18	MgO	40,06	60,36 Mg
		Mg ³ P ² O ⁷	221,06	21,88 Mg
				36,25 MgO
Mn	54,6	Mn ³ O ⁴	227,32	72,05 Mn
				93,01 MnO
		MnS	86,43	63,15 Mn
				81,52 MnO
Mo	95,3	MoO ³	142,94	66,67 Mo
Na	22,88	NaCl	58,06	39,40 Na
				53,08 Na ² O
		Na ² SO ⁴	141,11	32,43 Na
				43,68 Na ² O
Ni	58,3	Ni	58,3	127,26 NiO
P	30,77	Mg ³ P ² O ⁷	221,06	27,84 P
				63,76 P ² O ⁵
				85,32 PO ⁴
		AlPO ⁴	121,19	25,39 P

	POIDS ATOMIQUE	DOSE SOUS FORME DE	POIDS ATOMIQUE OU POIDS MOLECULAIRE	100 PARTIES DE LA SUBSTANCE PESÉE CORRESPONDENT A
Pb	205,35	FePO ⁴	149,79	58,15 P ² O ⁵ 77,80 PO ⁴ 20,54 P 47,05 P ² O ⁵ 62,955 PO ⁴ 74,48 Pb 80,24 PbO 68,29 Pb 73,58 PbO
		PbCl ²	275,71	86,60 Pb 13,73 S 34,29 SO ³ 41,14 SO ² 42,01 H ² SO ⁴ 14,60 H ² S 27,44 SO ²
		PbSO ⁴	300,7	14,85 S 78,98 Sb 94,75 Sb ² O ³ 105,25 Sb ² O ⁵ 121,03 SbO ⁴ 71,42 Sb 85,68 Sb ² O ³ 95,19 Sb ² O ⁵ 109,45 SbO ⁴
S	31,83	PbO ²	237,11	47,02 Si 126,49 SiO ³ 78,81 Sn 110,6 SnO ³ 84,56 Sr 59,36 Sr 70,20 SrO 47,71 Sr 56,42 SiO
		BaSO ⁴	231,75	60,07 Ti 119,96 TiO ³ 79,31 Tu 106,9 TuO ⁴ 56,14 V 108,77 VO ³ 120,33 VO ⁴
Sb	119,3	Ag ⁺	107,12	80,35 Zn 67,10 Zn 83,52 ZnO
		Sb ² O ⁴	302,12	
		Sb ² S ³	334,09	
Si	28,2	SiO ³	59,96	
Sn	118,1	SnO ²	149,86	
Sr	86,94	SrO	102,82	
		SrCO ³	146,49	
		SrSO ⁴	182,29	
Ti	47,7	TiO ²	79,46	
Tu	182,6	TuO ³	230,24	
V	50,8	V ² O ⁵	181,0	
Zn	64,9	ZnO	80,78	
		ZnS	96,73	

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

A. Introduction.	1
B. Manipulations dans les travaux analytiques.	12
I. Travaux préparatoires	12
Triage, 14. — Pulvérisation, 15. — Lévigation, 15. — Conversion en limailles et en lamelles, 16. — Recristallisation, 16. — Dessiccation, 17.	
II. Opérations analytiques.	19
Dissolution, 19. — Désagrégation, 21. — Digestion, 21. — Évapora- tion, 21. — Ébullition, 23. — Précipitation, 23. — Neutralisation, 26. — Filtration, 27. — Lavage, 34.	
III. Dissolution et autre traitement des précipités.	36
IV. Dessiccation et calcination des précipités, etc.	37
Dessiccation des précipités, 37. — Calcination des précipités, 38. — Cal- cinations séparées du précipité et du filtre, 39. — Élimination du filtre, 40. — Combustion du filtre humide, 41.	
V. Pesée	42

CHAPITRE II

ANALYSE VOLUMÉTRIQUE

A. Généralités sur les travaux de l'analyse volumétrique.	45
I. Vases mesureurs	47
II. Travail avec les vases mesureurs.	51
III. Concentration des liquides employés pour l'analyse volumétrique; système d'analyse volumétrique; préparation des solutions nor- males	54
B. Méthodes par oxydation.	59
I. Méthode manganométrique	59
1. Fixation du titre de la solution de permanganate de potassium	61
a) Avec le fer pur.	61
b) Avec le sulfate ferroso-ammonique	64
c) Avec l'acide oxalique.	65
d) Avec l'oxalate de sodium.	66
II. Applications	66
A. Méthodes directes	66
1. Dosage du fer	66

a) Généralités.	66
Réduction des combinaisons ferriques.	67
Influence de l'acide chlorhydrique sur le titrage et son élimination.	68
Dissolution de la substance à analyser.	69
b) Exemples.	70
1. Détermination de la teneur totale en fer d'une substance	70
2. Détermination de la teneur d'une substance en oxyde ferreux.	70
3. Détermination de la teneur d'une substance à oxyde ferrique et oxyde ferreux	70
II. Dosage de l'acide oxalique.	71
III. Dosage de l'acide azoteux	72
IV. Dosage de l'acide vanadique.	73
V. Dosage du peroxyde d'hydrogène.	74
VI. Dosage du manganèse dans le ferromanganèse.	75
B. Méthodes indirectes ou par reste	76
1. Bioxyde de manganèse naturel.	77
2. Dosage du manganèse	79
3. Dosage de l'oxyde manganeux à côté du bioxyde de manganèse	80
4. Détermination des sels de calcium ou des sels manganeux.	80
Boue Weldon.	81
II. Méthode chromométrique.	83
1. Dosage du fer.	84
2. Dosage de l'acide chromique.	85
3. Analyse des combinaisons de l'oxyde chromique	85
III. Méthodes iodométriques.	86
1. Fixation du titre	88
a) Avec l'iodate de potassium	89
b) Avec le bichromate de potassium.	91
c) Avec le permanganate de potassium.	91
d) Avec le chlorate de potassium	92
Applications.	94
A. Titrage avec emploi d'une solution d'hyposulfite	94
1. Dosage des halogènes libres.	94
2. Dosage des hypochlorites.	94
3. Dosage des combinaisons supérieures de l'oxygène.	95
4. Dosage de l'oxyde ferrique	96
5. Dosage des combinaisons supérieures de l'oxygène par distillation.	96
a) Dosage de bioxyde de manganèse et d'autres oxydes supérieurs.	96
b) Analyse des vanadates.	97
c) Analyse des molybdates.	98
d) Dosage du pentoxyde de vanadium et du trioxyde molybdène l'un à côté de l'autre	99
6. Dosage de l'acide bromhydrique et de l'acide iodhydrique l'un à côté de l'autre	100
B. Titrage avec emploi d'une solution d'iode.	102
1. Dosage de l'acide sulfureux.	102
2. Dosage de l'hydrogène sulfuré	103
3. Dosage des hyposulfites	105
4. Dosage de l'acide arsénieux.	105

C. Méthodes par réduction.	406
I. Dosage du fer au moyen du chlorure stanneux	406
II. Méthodes par réduction au moyen de l'acide arsénieux.	408
1. Essai du chlorure de chaux.	408
2. Chlore et brome libres	409
D. Méthodes par précipitation	409
I. Dosage de l'argent, des hydracides des halogènes, de l'acide cyanhydrique et de l'acide sulfocyanhydrique	409
a) Méthode par le sulfocyanogène.	409
Généralités	409
Applications.	412
1. Dosage de l'argent dans les alliages	412
2. Dosage des halogènes, du cyanogène et du sulfocyanogène (combinés)	413
a) Chlorures métalliques et acide chlorhydrique	413
b) Bromures métalliques et acide bromhydrique	414
c) Iodures métalliques.	414
d) Combinaisons du cyanogène	414
e) Sulfocyanures.	415
3. Dosage du cuivre.	415
b) Méthode chromométrique.	417
1. Dosage du chlore dans les chlorures	417
2. Dosage de l'argent	418
c) Dosage de l'acide cyanhydrique, d'après Liebig	418
II. Dosage de l'acide phosphorique.	419
3. Dosage du zinc.	422
E. Méthodes acidimétriques et alcalimétriques	422
Généralités	422
Applications	431
A. Méthodes acidimétriques	431
1. Solutions aqueuses d'acides.	431
2. Acides fumants.	432
3. Acides solides	433
4. Acides gazeiformes.	433
5. Sels acides.	433
B. Méthodes alcalimétriques	433
1. Hydroxydes et oxydes purs	434
a) Hydroxydes de potassium et de sodium	434
b) Ammoniaque	434
1. Ammoniaque libre	434
2. Ammoniaque combinée.	
c) 1. Lait de chaux	435
2. Sels métalliques à réaction neutre.	435
3. Carbonates	436
4. Mélange d'un hydroxyde alcalin et d'un carbonate alcalin normal	437
5. Mélange de carbonates et de bicarbonates alcalins	438

CHAPITRE III

ANALYSE DES GAZ

GÉNÉRALITES.	140
A. Appareils et méthodes pour faire passer un élément de la substance	

liquide ou solide à l'état gazeiforme et pour mesurer le volume du gaz obtenu (gazovolumétrie)	140
1. Dosage de l'acide azotique dans l'eau d'après Kubel-Tiemann	142
2. Dosage de l'acide carbonique d'après Scheibler	148
3. Azotomètre de Wagner-Knoop	152
4. Nitromètre de Lunge	155
a) Analyse des nitroses	156
b) Essai du salpêtre	158
c) Essai du manganèse, du chlorure de chaux, du peroxyde d'hydrogène, du permanganate de potassium et de l'ammoniaque	159
5. Volumètre à gaz de Lunge	161
6. Fluoromètre de Hempel	167
B. Analyse des mélanges gazeux (analyse des gaz dans le sens restreint)	169
A. Analyse d'un mélange gazeux dans le tube mesureur même	171
7. Burette de Bunte	171
B. Analyse d'un mélange gazeux avec emploi de vases à absorption particuliers	176
8. Appareil d'Orsat-Lunge	176
9. Dosage de l'acide carbonique, d'après Lunge	180
10. Analyse des gaz d'après Hempel	182
11. Analyse des gaz d'après Drehschmidt	200
12. Dosage des gaz en dissolution dans l'eau	207
C. Méthodes titrimétriques pour le dosage des gaz	209
Dosage de l'acide carbonique dans l'air d'après Hesse-Pettenkofer	210
D. Méthodes pondérales pour le dosage des gaz	214

CHAPITRE IV

ANALYSE PAR ÉLECTROLYSE

I. Généralités	214
II. Constitution de l'électrolyte	215
III et IV. Sources d'électricité, électrodes	216
V et VI. Appareillage et pratique de l'électrolyse	217

CHAPITRE V

ANALYSE PONDÉRALE EN EXEMPLES

A. Alliages	221
1. Argent et cuivre	222
2. Cuivre et zinc	228
3. Cuivre, zinc et nickel	233
4. Plomb, cuivre et zinc	237
5. Cuivre et étain	237
6. Étain et plomb	240
7. Cuivre, étain, plomb, zinc, fer	241
8. Étain, plomb, bismuth, cadmium	243
9. Antimoine et plomb	248
10. Étain et antimoine (plomb, cuivre, zinc et fer)	253
B. Sulfures	256
A. Généralités sur la décomposition des sulfures en vue de l'analyse	256
I. Décomposition des sulfures par voie humide	256
a) Décomposition par l'acide chlorhydrique	257

1. Transformation de l'hydrogène sulfuré en sulfure d'argent et de ce dernier en argent métallique	237
2. Oxydation de l'hydrogène sulfuré par la solution de bromure de potassium bromée et dosage de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryum.	259
3. Dosage titrimétrique de l'hydrogène sulfuré à l'aide de la méthode iodométrique	260
4. Dosage colorimétrique de l'hydrogène sulfuré	260
<i>b</i>) Décomposition par l'acide azotique	260
<i>c</i>) Décomposition par l'eau régale.	261
<i>d</i>) Décomposition par l'acide azotique et le brome.	261
<i>e</i>) Décomposition par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique	262
II. Décomposition des sulfures par voie sèche	262
<i>a</i>) Fusion avec du carbonate de sodium et de l'azotate de potassium.	262
<i>b</i>) Décomposition par le chlore	263
B. Dosage de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryum.	263
I. Décomposition des sulfures métalliques par les acides	267
1. Cuivre, fer et soufre	267
2. Soufre, arsenic, fer.	270
3. Soufre, arsenic, nickel, cobalt, fer.	277
4. Soufre et plomb.	282
5. Soufre, antimoine et plomb	283
II. Décomposition des sulfures métalliques par fusion avec du carbonate de sodium et de l'azotate de potassium	284
III. Décomposition des sulfures métalliques par le chlore	284
1. Soufre, antimoine, argent, arsenic	289
2. Soufre, antimoine, plomb, cuivre, fer	298
3. Soufre, arsenic, antimoine, mercure, argent, plomb, cuivre, fer, zinc, (bismuth, cobalt, nickel).	291
4. Soufre, cuivre, fer, plomb et zinc.	295
J. Sulfates.	295
A. Généralités	295
B. Exemples	297
1. Alun.	297
2. Sulfates de baryum, de strontium et de calcium.	301
D. Carbonates.	308
A. Généralités.	308
I. Dosage de l'acide carbonique.	308
II. Dosage de l'acide carbonique dans les carbonates en présence d'autres substances volatiles	312
III. Généralités sur le dosage de l'eau dans les substances minérales.	314
B. Exemples	317
1. Carbonate de calcium et de magnésium.	317
2. Carbonates de fer, de manganèse, de calcium et de magnésium	320
E. Phosphates.	325
A. Généralités.	325
B. Exemples	331
1. Orthophosphate de potassium et de sodium	331
2. Acide phosphorique, plomb, chlore	339
3. Acide phosphorique, calcium, chlore et fluor	342
4. Acide phosphorique, aluminium, fer, calcium et magnésium	342

5. Acide phosphorique, fer, manganèse, calcium, magnésium, lithium, sodium et potassium	346
F. Azotates et azotites	349
G. Borates.	351
1. Acide borique, magnésium, chlore	353
2. Acide borique, calcium, sodium et eau	354
H. Silicates.	355
Règles générales pour l'analyse des silicates	357
I. Silicates décomposables par les acides	358
II. Silicates non décomposables par les acides	363
A. Désagrégation par le carbonate de sodium et de potassium	363
B. Désagrégation par l'acide fluorhydrique	366
C. Désagrégation par le fluorure d'ammonium	367
D. Désagrégation par l'acide sulfurique sous pression	368
III. Détermination des deux degrés d'oxydation du fer dans les silicates	368
Exemples	370
I. Silicates décomposables par les acides	370
1. Silicates d'aluminium, de calcium, de potassium, de sodium, eau	370
2. Silicates d'aluminium, de calcium, de sodium, de potassium, chlore, acide sulfurique	371
3. Silicates de fer, de manganèse, d'aluminium, de calcium et de magnésium	374
II. Silicates indécomposables par les acides	381
1. Silicate d'aluminium, de calcium et de magnésium	381
2. Silicate d'aluminium, de calcium, de potassium et de sodium	382
3. Silicate d'aluminium, de calcium, de magnésium, de potassium et de sodium	382
III. Analyse des silicates contenant du fluor	382
IV. Analyse des silicates contenant du bore	388
V. Dosage de l'étain, du plomb, du cuivre, du zinc, du lithium, du titane, du chrome, et de l'acide carbonique dans les silicates	393
VI. Analyse des mélanges de silicates	395
J. Combinaisons du titane	396
1. Fer titané ou ilménite	396
2. Titanite	399
3. Dosage de l'acide titanique dans un silicate	400
K. Cassitérite	400
L. Alumine et aluminates	401
M. Combinaisons du chrome	402
I. Généralités	402
A. Combinaisons chromiques	403
B. Chromates	403
II. Exemples	405
1. Fer chromé ou chromite	405
2. Acide chromique, plomb, cuivre	409
N. Combinaisons du molybdène.	410
Généralités	410
Acide molybdique et plomb	411
Généralités	412
Tungstate de calcium, schéelin	411
Wolfram, tungstate ferro-manganeux	414

Généralités	415
Acide vanadique, plomb, chlore.	416

CHAPITRE VI

APPLICATIONS ET MÉTHODES D'ANALYSES SPÉCIALES

1. — MÉTAUX

A. Fer et combinaisons de fer	418
1. Minerais de fer.	418
2. Fer.	421
3. Alliages de fer	438
4. Scories de hauts fourneaux ou laitiers.	439
5. Scories d'affinage et de puddlage	439
6. Sulfate ferreux (vitriol vert)	440
B. Combinaisons du manganèse	440
1. Ferro-manganèse.	440
2. Minerais de manganèse.	440
3. Boue Weldon.	442
C. Nickel et cobalt	443
Couleurs de cobalt	445
D. Zinc et combinaisons de zinc	446
1. Minerais de zinc	446
2. Zinc	447
3. Poussière de zinc.	448
4. Alliages de zinc	448
5. Sels de zinc.	448
E. Aluminium et combinaisons d'aluminium	448
1. Sels d'aluminium.	448
2. Aluminium.	448
3. Alliages d'aluminium	449
F. Combinaisons du chrome	450
1. Oxyde chromique, sels chromiques	420
2. Lessives chromiques	420
3. Fer chromé.	450
4. Chromates de potassium et de sodium	450
5. Chromate de plomb.	451
G. Arsenic, antimoine, étain	451
1. Arsenic.	451
2. Antimoine	452
3. Etain.	452
H. Combinaisons du mercure.	453
J. Combinaisons d'argent.	455
K. Plomb et combinaisons du plomb	455
1. Minerais de plomb	455
2. Plomb, plomb mou, plomb raffiné.	455
3. Mattes de plomb, speiss de plomb, scories de plomb.	456
4. Oxyde de plomb	456
5. Sels de plomb	457
L. Cuivre et combinaisons de cuivre	457
1. Minerais de cuivre	457
2. Cuivre affiné, cuivre raffiné, cuivre noir	457

3. Mattes de cuivre	462
4. Scories de cuivre	462
5. Alliages de cuivre	462
6. Sels de cuivre	463
M. Combinaisons du bismuth.	464
N. Combinaisons du baryum, du strontium, du calcium et du magnésium	464
1. Pierres calcaires	465
2. Chaux vive	465
3. Chaux éteinte	465
4. Chlorure de chaux	465
5. Lessive sulfite	466
P. Combinaisons du sodium et du potassium.	466
1. Chlorure de sodium	466
2. Sulfate de sodium	466
3. Bisulfate de sodium	467
4. Soude commerciale	467
5. Azotate de sodium	468
6. Potasse commerciale	469
7. Sels de potassium de Stassfurt	469
Q. Ammoniac et sels d'ammonium	470
R. Sels d'hydroxylamine	470

II. — MÉTALLOÏDES

A. Combinaisons du chlore, du brome, de l'iode, du fluor, et du cyanogène	471
1. Combinaisons de l'iode	471
2. Combinaisons du brome	473
3. Combinaisons du fluor	474
4. Cyanures	474
B. Soufre et combinaisons du soufre	475
C. Combinaisons de l'azote.	479
D. Combinaisons du phosphore.	479
1. Superphosphates	479
A. Dosage de l'acide phosphorique	480
B. Dosage de l'azote	481
2. Phosphorites	483
3. Scories Thomas (scories de déphosphoration)	483
E. Combinaisons du carbone.	483
F. Combinaisons du silicium.	486
1. Ciment	486
2. Argile	486
3. Porcelaines, grès	487
4. Verre, émail	487
G. Oxygène, ozone, eau, peroxyde d'hydrogène	488
1. Oxygène	488
2. Ozone	488
3. Eau	489
4. Peroxyde d'hydrogène	493

CHAPITRE VII

CALCUL DES ANALYSES

A. Calcul en centièmes des résultats des analyses	494
B. Calcul stœchiométrique des analyses et construction des formules	496
1. Généralités	496
2. Exemples	497
Pour le calcul de combinaisons chimiques simples	497
Pour le calcul des mélanges isomorphes	504
C. Analyse indirecte	508

APPENDICE

CONTRÔLE DES POIDS ET DES APPAREILS DE MESURE

A. Essai de la série de poids	511
B. Vérification des appareils de mesure	513

TABLES POUR LE CALCUL DES ANALYSES PONDÉRALES

I. Table pour $O = 16$, $H = 1,0076$	515
II. Table pour $H = 1$, $O = 15,88$	518

TABLE ALPHABÉTIQUE

DES

PRINCIPAUX EXEMPLES MENTIONNÉS DANS LES CHAPITRES II-VI

A

Acérdèse, 440.
Acétates, 484.
Acide azoteux, 172.
— azotique, 431.
— — fumant, 432.
— bromhydrique, 100, 114, 473.
— chlorhydrique, 113, 474.
— chromique, 85, 97.
— cyanhydrique, 118.
— fluorhydrique, 132.
— iodhydrique, 101, 473.
— iodique, 89, 470.
— molybdique, 98.
— oxalique, 7, 133.
— polythionique, 479.
— sulfureux, 102, 209, 477.
— sulfurique, 131, 373.
— — fumant, 132.
Acier, 421.
— au tungstène, 439.
Æschinite, 393.
Air, 133, 474.
Alliages d'aluminium, 449.
— d'argent, 222.
— de bismuth, 464.
— de cuivre, 115, 462.
— de manganèse, 74, 79.
— de Rose, 464.
— de Wood, 243.
Aluminite, 296.
Aluminium, 448.
Aluns, 297.
Alun de chrome, 402, 450.
Amalgame, 454.
— d'argent, 454.
— de cadmium, 464.
— d'étain, 454.
— de sodium, 454.

Amblygonite, 346.
Ammoniaque, 134, 210, 470.
Analcime, 358, 370.
Anatase, 396.
Andalousite, 363, 366.
Anglésite, 455.
Anhydride, 432.
Anhydrite, 294, 465.
Anortite, 359.
Antimoine, 452.
— sels d', 405.
— sulfuré, 104, 257, 283.
Apatite, 342.
Apophyllite, 358, 382.
Argent, 118.
— rouge antimoniai, 263, 289.
— arsénical, 263, 289.
Argentan, 233.
Arragonite, 464.
Argile, 486.
Arsenic, 451.
— natif, 451.
— noir, 451.
Arsénopyrite, 270.
Augite, 395.
Axinite, 337, 363, 388.
Azotates, 349.
— d'ammonium, 134, 152, 162.
— de calcium, 71.
— de potassium, 156, 361.
— de sodium, 156, 354, 468.
Azotites, 72, 156, 349.
— de potassium, 72, 156, 334.

B

Barytine, 296, 464.
Berthiériste, 290.
Benzène, 212.

- Bicarbonate de potassium, 138.
 — de sodium, 138.
 Bichromate de potassium, 94, 450.
 Bioxyde de manganèse naturel, 77, 96, 160.
 Bismuth, 464.
 Bismuthine, 464.
 Bisulfate, 134, 467.
 — de sodium, 133, 467.
 Blanc de plomb, 457.
 — de zinc, 448.
 Blende, 123, 446.
 Bleu de Brème, 462.
 — de cobalt, 445.
 — Thénard, 445.
 Boracite, 354.
 Boronatrocalcite, 354.
 Botryolite, 388.
 Boue Weldon, 84, 442.
 Boulangérite, 290.
 Bournonite, 290.
 Braunitz, 440.
 Braunstein, 77.
 Brenncrite, 320.
 Brochantite, 296.
 Brome, 94, 109, 473.
 Bromates, 473.
 Bromate de potassium, 473.
 Bromures, 100, 114, 473.
 Bromure de potassium, 100, 113.
 Bronze, 237.
 — d'aluminium, 449, 462.
 — phosphoreux, 462.
- C**
- Cadmium, 464.
 Calamine, 446.
 — siliceuse, 393.
 Calcaire dolomitique. (Voy. dolomite.)
 Calcite, 464.
 Cancrinite, 358, 395.
 Cappelinite, 388.
 Carbonate de cuivre, 463.
 — de plomb, 457.
 — de potassium, 138, 469.
 — de sodium, 138, 468.
 Carnallite, 449.
 Cassitérite, 400, 452.
 Célestine, 290, 304.
 Cendres, 484.
 Cérusite, 455.
 Chabasite, 358, 470.
 Chalkopyrite, 267.
 Chalkosine, 267.
 Chalkostibite, 290.
 Charbon, 483.
 Chaux caustique, 135, 465.
 — éteinte, 465.
 Chloanthite, 279.
- Chlorates, 97, 472.
 — de potassium, 92.
 Chlore, 94, 109, 461.
 Chlorure d'ammonium, 134, 152, 162.
 — d'argent, 471.
 — de calcium, 71, 80.
 — de chaux, 94, 108, 161.
 — mercureux, 471.
 — métalliques, 113, 117, 471.
 — de plomb, 471.
 — de potassium, 118.
 — de sodium, 118, 466.
 Chondrodite, 382.
 Chromates, 85, 95, 79, 402, 450, 451.
 — d'ammonium, 404.
 — de plomb, 85, 409, 431.
 — de sodium, 450.
 Chrysocale, 234.
 Ciment, 486.
 Cinabre, 453.
 Clintonite, 383.
 Cobalt arsénical, 451.
 — gris, 277.
 — à mouches, 451.
 Cobaltine, 277.
 Cœline, 446, 464.
 Cœruleum, 446.
 Combustibles, 484.
 Corindon, 401.
 Crocoïse, 402, 409.
 Cuivre, 113, 457.
 — affiné, 457.
 — blanc, 232.
 — gris, 262, 457.
 — noir, 457.
 — panaché, 267, 457.
 Cyanite, 366.
 Cyanogène (combinaison de), 113, 118.
 Cyanures, 113, 118, 474.
- D**
- Danburite, 388.
 Datolite, 259, 388.
 Desmine, 370.
 Dolomie, 72, 347.
 — ferrifère, 321.
 — manganésifère, 321.
- E**
- Eau, 314, 489.
 — de brome, 94.
 — de chlore, 94.
 — du gaz, 470.
 — de Javel, 95.
 — de Labarraque, 95.
 — minérales, 492.
 Email, 381, 388, 487.

Emeri, 402.
 Emétique, 452.
 Emplectite, 464.
 Engrais, 152.
 Epidote, 356, 363, 361.
 Epsomite, 295.
 Erdmannite, 388.
 Erubescite, 267, 457.
 Etain, 240, 452.
 — phosphoreux, 450.
 Ethylène, 212.
 Euclase, 282.

F

Feldspath, 363, 381.
 Fer, 421.
 — arsénical, 270.
 — blanc, 453.
 — brut, 421.
 — carbonaté lithoïde, 418.
 — chromé, 405.
 — doux, 42.
 — magnétique, 71, 418.
 — oligiste, 418.
 — spathique, 320, 418.
 — titané, 396.
 Ferricyanure de potassium, 475.
 Ferroaluminium, 449.
 Ferrocyanure de potassium, 475.
 Ferromanganèse, 75, 79, 438.
 Ferrosilicium, 438.
 Ferrotitane, 438.
 Ferrotungstène, 438.
 Fluorures, 386, 474.
 — de calcium, 167.
 Fonte, 421.
 Formiates, 484.

G

Galène, 104, 254, 282.
 Garniérite, 443.
 Gaylussite, 311.
 Gaz de combustion, 171.
 — d'éclairage, 200, 207, 210, 212, 213.
 — des fours à chaux, 171.
 — des fours à sulfate, 212.
 — des fumées, 176.
 — des gazogènes, 171, 176.
 — de grillage, 209.
 — des hauts fournaux, 171.
 Gmelinite, 370.
 Greenockite, 464.
 Grenat, 350, 366, 381, 394.
 Grès, 487.

H

Halotrichite, 295.
 Hausmannite, 440.

Haüyne, 358, 371.
 Helvine, 359.
 Hématite brune, 418.
 — rouge, 418.
 Heulandite, 358.
 Homilite, 388.
 Hornblende, 383, 394.
 Humite, 382.
 Hydrogène sulfuré, 105, 475.
 Hydroxyde de potassium, 134.
 — de sodium, 134.
 Hydroxylamine, (sels d'), 470.
 Hypobromites, 473.
 Hypochlorites, 96, 108, 161, 472.
 — de magnésium, 95.
 Hyposulfites, 105, 479.

I

Idocrase, 363.
 Iménite, 396.
 Iodates, 89, 473.
 — de potassium, 89.
 Iode, 94, 108.
 Iodures, 101, 114, 120.
 — de potassium, 101, 114.

J

Jamesonite, 290.
 Jaune de chrome, 402, 457.

K

Kainite, 295, 469.
 Karsténite, 296.
 Kiésérite, 465.

L

Lait de chaux, 135.
 Laitiers, 358, 374, 439.
 Laiton, 223, 241.
 — blanc, 253.
 Lapis-lazuli, 371.
 Laumontite, 357, 370.
 Lessive d'oxyde chromique, 86, 450.
 — sulfurique, 466, 477.
 Leucite, 359, 394.
 Leucophane, 362.
 Leucopyrite, 270, 451.
 Liévrite, 359.
 Limonite, 343, 418.
 Litharge, 450.
 Lithopone, 448.
 Löllingite, 270, 451.

M

Magnalium, 443, 450.
 Magnésite, 321.
 Magnétite, 71, 418.

Maillechort, 233.
 Manganèse, 77. (Voy. Peroxyde de manganèse.)
 Manganite, 440.
 Manganocalcite, 320.
 Marbre, 137.
 Matte cuivreuse, 295, 374, 462.
 — plombeuse, 295, 374, 454.
 Mélanochroite, 409.
 Melinose, 410.
 Melinophane, 382.
 Mésolite, 370.
 Mésotype, 358.
 Métal anglais, 253.
 — antifriction, 253.
 — blanc, 452.
 — des canons, 237.
 — des caractères, 248.
 — des cloches, 237.
 — des monnaies, 228, 287.
 Métaphosphates, 483.
 Miargyrite, 289.
 Mica, 381, 382, 387, 394.
 Microsommitte, 372, 373.
 Minerais de cuivre, 457.
 — de cobalt, 445.
 — de fer, 69, 418.
 — de manganèse, 440.
 — de nickel, 443, 445.
 — de zinc, 446, 464.
 Minium, 94, 456.
 Mirabilite, 295.
 Mispickel, 270.
 Molybdates, 98, 410.
 — d'ammonium, 410.
 — de potassium, 410.
 — de sodium, 410.
 Monnaies d'argent, 112, 222.
 — de nickel, 117, 445.

N

Natrolite, 370.
 Néphéline, 359, 396.
 Nickel, 443.
 — antimonié sulfuré, 277.
 — cubique, 443.
 Nickeline, 445.
 — rouge, 297.
 Nitroses, 156.
 Noir animal, 148.
 Noséane, 371, 372.
 Nouvel argent, 233.

O

Olivine, 359, 395.
 Or de Manille, 236.
 Orpiment, 452.
 Outremer, 105, 358, 373.

Outremer de cobalt, 445.
 Oxalates, 483.
 — de calcium, 71.
 — de plomb, 74.
 — de sodium, 65.
 Oxydes de cérium, 97.
 — manganoux, 79.
 — stanneux, 105.
 Oxygène, 488.
 — disponible, 78, 96, 188.
 — dissous dans l'eau, 488.
 Ozone, 488.

P

Packfong, 233.
 Pentoxyde de vanadium, 72, 97.
 Percarbonates, 74, 483.
 — de sodium, 74.
 Perchlorates, 472.
 — de potassium, 472.
 — de sodium, 472.
 Periodates, 473.
 Permanganates, 91, 95.
 — de potassium, 122, 325.
 Peroxyde de cobalt, 96.
 — d'hydrogène, 143, 206, 493.
 — de manganèse, 96, 441.
 — de nickel, 96.
 — de plomb, 96, 457.
 — de sodium, 74.
 Persulfates, 479.
 Pétalite, 394.
 Philipsite, 370.
 Phosphate d'ammonium, 121, 326.
 — de calcium, 121.
 — de potassium, 122, 325.
 — de sodium et de potassium, 331.
 Phosphorites, 379, 483.
 Pierre calcaire, 317, 320, 465.
 Pléonaste, 402.
 Plomb, 455.
 — (alliages de), 235, 240, 241, 243, 248, 253.
 Plomb blanc, 455.
 — brun, 339, 455.
 — de chasse, 451.
 — dur, 248, 452.
 — jaune, 412.
 — mou, 455.
 — raffiné, 455.
 — rouge, 402, 409.
 — stanneux, 240, 241, 451.
 — vert, 339.
 Porcelaine, 487.
 Potasse, 469.
 Poudre d'os, 481.
 Poussière de zinc, 448.
 Prehnite, 370.
 Proustite, 289.

Psilomélane, 440, 442.
 Pyrargyrite, 289.
 Pyrite, 476.
 — de cuivre, 267.
 — magnétique, 405, 443.
 Pyrolusite, 77, 440.
 Pyromorphite, 339.
 Pyrophosphates, 483.
 Pyrrhotine, 443.

R

Réalgar, 452.
 Roches, 395.
 Rouge de chrome, 451.
 Rubis, 401.
 Rutile, 396.

S

Salpêtre, 158.
 Saphir, 401.
 Scapolite, 381.
 Schéelite, 414.
 Schéelitine, 455.
 Scolécite, 112, 370.
 Scories, 105, 345, 381, 382, 392.
 — d'aciérage, 374.
 — d'affinage, 353, 374, 439.
 — de cuivre, 462.
 — de déphosphoration, 483.
 — d'étain, 452.
 — de plomb, 456.
 — de puddlage, 374, 479.
 — Thomas, 483.
 Scutérudite, 277.
 Sels chromiques, 86, 450.
 — ferreux, 63, 84.
 — ferriques, 90.
 — marin, 113, 466.
 — de potassium de Stassfurt, 469.
 — stanneux, 106.
 Serpentine, 81.
 Sidérose, 70, 79, 320, 418.
 Smaltine, 277, 451.
 Smalts, 466.
 Smithsonite, 466.
 Sodalite, 358, 371.
 Soude, 311, 467.
 Soudure d'argent, 112.
 Soudure tendre, 240.
 Soufre, 475.
 Spath calcaire, 137.
 Speiss, 291, 464.
 — de nickel, 275.
 — de plomb, 456.
 Sphérosidérite, 418.
 Spinelle, 402.
 Spodumène, 394.

Stassfurtite, 353.
 Stauroilite, 366.
 Stéphanite, 289.
 Stilbite, 358, 370.
 Stolzite, 455.
 Strontianite, 308, 464.
 Sulfate d'ammonium, 134, 152, 162.
 — de cuivre, 116, 136, 463.
 — de fer, 71, 76, 440.
 — ferrosoammonique, 64, 83.
 — de sodium, 465.
 — de zinc, 448.
 Sulfites, 103, 477.
 Sulfocyanures, 115.
 Sulfures, 103, 477.
 Superphosphates, 479.
 Syivine, 469.

T

Tartrate d'antimoine et de potassium, 452.
 Tellurates, 97.
 Terre à porcelaine, 486.
 Thaumassite, 395.
 Thénardite, 294.
 Thomsonite, 370.
 Tétanite, 399.
 Tombac, 228.
 Topaze, 382.
 Tourmaline, 567, 383, 388, 393.
 Trémolite, 383.
 Trioxyde d'antimoine, 105.
 — d'arsenic, 105.
 Triphane, 394.
 Triphylline, 346.
 Trona, 311.
 Tungstates, 73, 412.
 — d'ammonium, 413.
 — ferro-manganeux, 414.
 — de potassium, 413.
 — de sodium, 413.

U

Ulexite, 354.
 Ulmannite, 277.
 Uranyle, (sels d'), 73.
 Urao, 311.

V

Vanadates, 72, 97, 415.
 — d'ammonium, 415.
 — de baryum, 99.
 — de plomb, 97.
 — de potassium, 407.
 — de sodium, 407.
 Vanadinite, 97, 416.
 Vauquelinite, 409.

Verre, 355, 381, 388, 393, 487.
 Vert de cobalt, 446.
 — de Schweinfurt, 462.
 Vésuvienne, 357, 388, 394.
 Vitriol, 295.

W

Webstérite, 296.
 Withérite, 464, 308.
 Wolfram, 414.

Wolfsbergite, 290.
 Wulfénite, 412.

Z

Zéolithes, 358, 370.
 Zinc, 447.
 — aigre, 448.
 — carbonaté, 446.
 — silicaté, 393.
 Zinkénite, 290.
 Zircon, 367, 368.

TABLE

DES

MÉTHODES DE DOSAGE, DE SÉPARATION, ETC.

Aluminium.

Dosage sous forme d'oxyde d'aluminium, 298 — dans les aluminates, 403 — dans l'aluminium, 449 — dans les phosphates, 53, 345.

Séparation par l'ammoniaque, 297 — l'acétate d'ammonium, 380 — l'acétate de sodium, 321.

Séparation d'avec l'acide phosphorique, 343, 346 — l'acide silicique, 370 — l'acide sulfurique, 297 — l'acide titanique, 396, 397 — l'ammoniaque, 297 — le calcium, 370 — le chrome, 407, 409 — le cuivre, 463 — le fer, 376 — le magnésium, 376, 378 — le molybdène, 331 — le potassium, 297 — le sodium, 370.

Antimoine.

Dosage sous forme de tétr oxyde d'antimoine, 250 — de trisulfure d'antimoine, 251 — volumétrique dans les sels d'antimonyle, 106.

Séparation sous forme de métal, 254 — de sulfure des sulfosels, 250, 255.

Séparation de l'acide sulfurique, 289 — de l'argent, 289, 291 — de l'arsenic, 274, 293 — du bismuth, 281 — du cobalt, 274 — du cuivre, 254, 255, 274, 290 — de l'étain, 254, 451 — du fer, 254, 255, 256, 257, 290, 294 — du mercure, 292 — du nickel, 274, 281 — du plomb, 249, 250, 254, 226, 282, 289 — du soufre, 289, 292 — du zinc, 254, 255, 294.

Argent.

Dosage sous forme de chlorure, 224 — de métal, 224 — électrolytique, 289 — volumétrique, 112.

Séparation sous forme de chlorure, 223. Séparation de l'acide silicique, 273 — de l'antimoine, 289 — de l'arsenic, 289 — du bismuth, 291 — du cobalt, 291 — du cuivre, 222 — du fer, 291 — du mercure, 454 — du nickel, 291 — du plomb, 282, 292 — du soufre, 289 — du zinc, 291.

Arsenic.

Dosage sous forme de pyro-arséniate de magnésium, 273 — dosage volumétrique de l'acide arsénieux, 105.

Séparation par distillation, 275 — par l'hydrogène sulfuré, 271 — par la mixture de magnésie, 273.

Séparation de l'acide phosphorique, 340 — de l'antimoine, 275, 293, 294 — de l'argent, 289 — du bismuth, 281 — du calcium, 340 — du cobalt, 275, 278, 293 — du cuivre, 275 — de l'étain, 293 — du fer, 271, 293, 294 — du mercure, 292, 293 — du nickel, 278, 393 — du plomb, 281, 293 — du soufre, 271, 289 — du vanadium, 417 — du zinc, 293.

Azote.

Dosage de l'azote ammoniacal, 134, 152 — dans les azotates, 426 — de l'azote organique, 482.

Acide azoteux.

Dosage dans les azotates, 351 — dans l'eau, 490 — gazovolumétrique, 156 — par le permanganate de potassium, 72.

Acide azotique.

Dosage dans les azotates, 349, 468 — les engrais, 481 — dans l'eau, 443, 489 — alcalimétrique, 158.

Ammoniaque.

Dosage sous forme de platine, 300 — gazovolumétrique, 152, 162, 210 — volumétrique, 134.

Séparation sous forme de chloroplatinate d'ammonium, 200 — par distillation, 300 — d'après Kjeldahl, 482.

Hydroxylamine.

Dosage volumétrique, 470.

Baryum.

Dosage sous forme de sulfate, 303.

Séparation par l'acide sulfurique, 302.

Séparation de l'acide silicique, 372 — de l'acide sulfurique, 302 — du calcium, 303 — du cobalt, 442 — du cuivre, 442 — du fer, 442 — du manganèse, 442 — du nickel, 442 — du strontium, 303 — du zinc, 448.

Bismuth.

Dosage sous forme de métal, 246 — de sulfure, 247.

Séparation sous forme d'oxychlorure de bismuth, 246.

Séparation de l'antimoine, 281 — de l'argent, 291 — de l'arsenic, 281 — du cadmium, 246 — du cobalt, 281 — de l'étain, 244 — du fer, 292 — du mercure, 292 — du nickel, 281 — du soufre, 291 — du zinc, 292.

Bore.

Dosage sous forme de borate de magnésium, 338 — de fluoroborate de potassium, 452 — dans les silicates, 388.

Séparation par le chlorure de magnésium, 338 — par le fluorure de potassium, 452 — par distillation, 390.

Séparation de l'acide silicique, 388 — de l'acide sulfurique, 355 — du chlore, 355 — du fer, 354 — du magnésium, 353 — du potassium, 354 — du sodium, 354.

Brome.**Brome libre.**

Dosage pondéral, 473 — dosage volumétrique, 94, 109 — dosage à côté du chlore, 94, 473.

Acide bromhydrique et bromures.

Dosage pondéral, 473 — dosage volumétrique, 101, 113 — à côté du chlore dans des chlorures, 100, 473 — à côté du chlore, indirectement, 509 — à côté de l'iode dans des iodures, 100, 470.

Bromates.

Dosage pondéral, 473.

Hypobromites.

Dosage pondéral, 473.

Cadmium.

Dosage sous forme de sulfate, 248.

Séparation sous forme de sulfure, 248.

Séparation du bismuth, 302 — du cuivre, 446 — de l'étain, 244 — du mercure, 464 — du plomb, 244.

Calcium.

Dosage alcalimétrique, 135 — sous forme d'oxyde, 305 — de sulfate, 308 — volumétrique par le permanganate de potassium, 72.

Séparation par l'acide sulfurique, 308 — par l'oxalate d'ammonium, 309.

Séparation de l'acide borique, 354 — de l'acide phosphorique, 341, 345 — de l'acide silicique, 370 — de l'acide sulfurique, 302 — du baryum, 303 — du chrome, 406 — du cuivre, 362 — du fer, 320, 321 — du magnésium, 348 — du manganèse, 320, 323, 325 — du potassium, 371 — du sodium, 371 — du strontium, 303 — du titane, 400 — du tungstène, 414.

Carbone.**Charbon.**

Dosage dans les combustibles, 485 — dosage colorimétrique dans le fer, 429.

Séparation dans le fer brut par le chlore, 425 — par le chlorure cuproammonique, 422 — par le sulfate de cuivre, 422.

Transformation en acide carbonique par combustion dans un courant d'hydrogène, 424 — avec l'acide chromique et l'acide sulfurique, 424 — par voie gazovolumétrique, 426.

Oxyde de carbone.

Dosage gazovolumétrique, 175, 176, 190, 199.

Acide carbonique.

Dosage gazométrique, 148, 180 — pondéral, 308 — volumétrique, 136 — à côté de sulfures, 312 — à côté de peroxydes, 353 — à côté d'eau, 313 — dans l'air, 210 — dans les silicates, 395 — gazovolumétrique, 175, 176, 188, 198.

Percarbonates.

Dosage volumétrique, 75.

Acide acétique.

Dosage volumétrique, 484.

Acide cyanhydrique.

Dosage volumétrique dans les cyanures,

114, 118 — pondéral dans les ferricyanures, 475 — dans les ferrocyanures, 475.

Acide formique.

Dosage volumétrique, 484.

Acide oxalique.

Dosage volumétrique par le permanganate de potassium, 70 — alcalimétrique, 141 — pondéral, 483.

Acide sulfocyanhydrique.

Dosage volumétrique, 145 — dans l'eau du gaz, 470.

Chlore.

Chlore libre.

Dosage pondéral, 471 — dosage volumétrique, 94, 107, 471 — dosage indirect, 509 — à côté de l'acide carbonique, 471 — à côté de l'acide chlorhydrique, 471.

Acide chlorhydrique et chlorures.

Dosage volumétrique, 113.
Séparation du chlore combiné par l'azotate d'argent, 341, 372, 471, 472.

Dosage sous forme d'argent, 224 — de chlorure d'argent, 223 — dans les borates, 454 — dans les phosphates, 341 — dans les silicates, 372 — à côté du chlore libre, 471 — à côté de chlorates, 476 — à côté d'acide carbonique, 487.

Séparation de l'acide borique, 354 — de l'acide carbonique, 472 — de l'acide phosphorique, 344 — de l'acide silicique, 373 — de l'acide vanadique, 416 — du brome, 473.

Acide chlorique.

Dosage, 92, 97 — à côté de chlorures, 472 — à côté d'hypochlorites, 472.

Acide hypochloreux.

Dosage pondéral, 472 — volumétrique, 94, 108, 161, 472 — à côté de chlorates, 477 — à côté de chlorures, 472.

Acide perchlorique.

Dosage, 472 — dans le salpêtre du Chili, 472.

Chrome.

Dosage sous forme d'oxyde de chrome, 403, 404 — dosage volumétrique de l'acide chromique et des chromates par le sulfate ferreux, 85 — par l'iode, 91, 95 — des combinaisons chromiques, 86, 450.

Séparation par l'ammoniaque, 403 — par l'azotate mercurieux, 404.

Séparation de l'acide silicique, 394 — de l'acide sulfurique, 451 — de l'aluminium, 407, 409 — du calcium, 406 — du cuivre, 409 — du fer, 407 — du magnésium, 407, 409 — du manganèse, 407 409 — du plomb, 409, 451 — du potassium, 407, 409 — du sodium, 404, 451.

Cobalt.

Dosage sous forme de métal, 279, 281 — sous forme de peroxyde, 442 — dosage électrolytique, 279 — volumétrique des oxydes supérieurs, 95.

Séparation sous forme d'azotite de cobalt et de potassium, 280 — de métal, 179, 281 — de peroxyde, 279 — de sulfure, 434 — par le nitroso- β -naphтол, 280.

Séparation de l'antimoine, 274 — de l'argent, 291 — de l'arsenic, 274, 278, 293, — du bismuth, 281 — du cuivre, 432 — du fer, 278, 432 — du manganèse, 434 — du mercure, 291 — du nickel, 280, 443 — du plomb, 281 — du soufre, 275, 281 — du zinc, 180.

Cuivre.

Dosage sous forme d'oxyde cuprique, 240 de sulfure, 226 — électrolytique, 227 — volumétrique, 116, 136.

Séparation sous forme de sulfocyanure, 231 — de sulfure, 226 — de métal, 227.

Séparation de l'acide silicique, 381, 393 — de l'aluminium, 463 — de l'antimoine, 254, 256, 274, 290 — de l'argent, 222 — de l'arsenic, 274 — du baryum, 442 — du bismuth, 292, 459 — du cadmium, 446 — du calcium, 362 — du chrome, 409 — du cobalt, 432, 442 — de l'étain, 238, 254, 256 — du fer, 269 — du manganèse, 432, 442 — du phosphore, 462, 459 — du plomb, 236, 282 — du soufre, 268, 290 — du zinc, 228, 230, 231.

Étain.

Dosage sous forme de bioxyde, 239, 240 — volumétrique dans les sels stanneux, 105 — dans les silicates, 393 — dans la cassitérite, 401.

Séparation sous forme de bioxyde, 239 — de sulfure, 239, 255.

Séparation de l'acide silicique, 393, 401 — de l'antimoine, 254, 451 — de l'arsenic, 293 — du bismuth, 244 — du cadmium, 244 — du cuivre, 238, 254, 256 — du fer, 241, 254, 255, 256, 453 — du mercure, 454 — du phosphore, 453 —

du plomb, 240, 244, 254, 256 — du zinc, 241, 254, 255, 256.

Fer.

Dosage sous forme d'oxyde ferrique, 268, 279 — électrolytique, 270 — volumétrique, 66, 70, 86, 96, 106 — des sels ferreux à côté des sels ferriques, 71 — dans l'aluminium, 449 — dans les phosphates, 344 — dans les silicates, 368.

Oxydation des sels ferreux en sels ferriques, 268 — réduction des sels ferriques en sels ferreux, 66.

Séparation par l'ammoniaque, 269 — par l'acétate d'ammonium, 380 — par le sulfate d'ammonium, 294, 298 — par l'acétate de sodium, 278.

Séparation de l'acide borique, 354 — de l'acide phosphorique, 343, 344 — de l'acide silicique, 374 — de l'aluminium, 376 — de l'antimoine, 254, 255, 256, 290, 294 — de l'argent, 294 — de l'arsenic, 271, 293, 294 — du baryum, 442 — du bismuth, 292 — du calcium, 320, 321 — du carbone, 422 — du chrome, 407 — du cobalt, 278, 432 — du cuivre, 269, 432 — de l'étain, 241, 245, 255, 256, 453 — du lithium, 346 — du manganèse, 320, 321, 432 — du mercure, 292, 452 — du molybdène, 346 — du nickel, 278, 439 — du plomb, 282 — du potassium, 379 — du silicium, 432, 438 — du sodium, 379 — du soufre, 267, 290 — du titane, 400, 438 — du zinc, 226, 292.

Fluor.

Dosage sous forme de fluorure de calcium, 385 — dosage gazovolumétrique, 167 — volumétrique, 131 — dans les phosphates, 342 — dans les silicates, 383.

Séparation sous forme de fluorure de calcium, 383, 474.

Hydrogène.

Eau.

Dosage dans les substances minérales, 314 — dans les carbonates, 313 — dans les borates, 355 — dans les azotates, 316 — à côté de l'ammoniaque, 317 — dans les silicates, 357, 387 — dans les sulfates, 317 — à côté d'halogènes, 317 — dosage de l'eau de constitution, 17 — de l'eau de cristallisation, 17.

Analyse de l'eau potable, 489 — des eaux minérales, 492.

Hydrogène.

Dosage gazovolumétrique, 192, 204.

Peroxyde d'hydrogène.

Dosage volumétrique par le permanganate de potassium, 74.

Iode.

Iode libre.

Dosage pondéral, 473 — dosage volumétrique, 94.

Acide iodhydrique et iodures.

Dosage pondéral, 474 — dosage volumétrique, 114 — à côté du brome, 100, 474 — à côté du chlore, 102, 474.

Acide iodique.

Dosage pondéral, 473 — volumétrique 89.

Periodates.

Dosage pondéral, 473 — volumétrique 472.

Lithium.

Dosage sous forme de chlorure de lithium, 38 — dans les silicates, 393.

Séparation de l'acide phosphorique, 446 — de l'acide silicique, 394 — du calcium, 446 — du fer, 366 — du magnésium, 347 — du manganèse, 346 — du potassium, 348, 349 — du sodium, 348, 349.

Magnésium.

Dosage sous forme d'oxyde de magnésium, 347 — de pyrophosphate de magnésium, 319.

Séparation sous forme de carbonate d'ammonium et de magnésium, 347 — de phosphate de magnésium et d'ammonium, 318.

Séparation de l'acide borique, 353 — de l'acide phosphorique, 345, 347 — de l'acide silicique, 374 — de l'acide titanique, 400 — de l'aluminium, 374 — du calcium, 318 — du chrome, 407, 409 — du fer, 320, 321 — du lithium, 347 — du manganèse, 321, 322, 323 — du molybdène, 346 — du potassium, 347 — du sodium, 347.

Manganèse.

Dosage sous forme d'oxyde manganoux, 325 — de sulfure manganoux, 322 — volumétrique par le permanganate de potassium, 76 — dans le ferromanganèse, 78 — dans les sels manganoux, 76, 79 — par la méthode gazovolumétrique, 161 — dans les alliages d'aluminium, 450 — dans le peroxyde de man-

ganèse à l'aide de l'acide oxalique ou de sulfate ferro-ammonique, 95 — par la méthode iodométrique, 95, 96.

Essai des oxydes supérieurs du manganèse, 79, 95 — du manganite de calcium, 80.

Séparation par le brome, 323 — par le peroxyde d'hydrogène, 324 — par le sulfure d'ammonium, 321.

Séparation de l'acide phosphorique, 347 — de l'acide silicique, 374 — de l'acide titanique, 400 — du calcium, 320, 322, 323 — du chrome, 407, 419 — du cuivre, 432, 442 — du cobalt, 434 — du fer, 320, 321, 432 — du lithium, 346 — du magnésium, 321, 322, 323 — du nickel, 434 — du potassium, 346 — du sodium, 349 — du tungstène, 444.

Mercure.

Dosage sous forme de chlorure mercurieux, 292 — de sulfure mercurieux, 453.

Séparation sous forme de chlorure mercurieux, 272 — de sulfure mercurieux, 453 — de métal, 453.

Séparation de l'antimoine, 292 — de l'argent, 454 — de l'arsenic, 292, 293 — du bismuth, 292 — du cadmium, 464 — du cobalt, 291 — de l'étain, 454 — du fer, 292 — du nickel, 291 — du sodium, 454 — du soufre, 291 — du zinc, 454.

Molybdène.

Dosage sous forme de trioxyde, 400 — volumétrique par le permanganate de potassium, 74 — iodométrique, 99 — à côté de l'aluminium, du calcium, 346 — du fer, 346 — du magnésium, 346 — du plomb, 412 — du potassium, 410 — du sodium, 410 — du vanadium, 99.

Séparation sous forme de sulfure, 410, 412.

Nickel.

Dosage sous forme de métal par l'hydrogène, 235 — électrolytique, 235 — dosage volumétrique des oxydes supérieurs par voie iodométrique, 95.

Séparation sous forme de métal, 235 — de sesquioxyde de nickel, 234 — de sulfure de nickel, 434.

Séparation de l'antimoine, 274, 281 — de l'argent, 291 — de l'arsenic, 278, 282, 293 — du bismuth, 281 — du cobalt, 280, 443 — du cuivre, 233 — du fer, 278, 432 — du manganèse, 434 — du mercure, 291 — du plomb, 201 — du soufre, 275, 391 — du zinc, 233, 444.

Oxygène.

Dosage gazovolumétrique, 175, 176, 190, 199 — de l'oxygène disponible dans H^*O , 74 — dans les peroxydes, 77, 78 — dans les percarbonates, 74 — dans le cuivre, 461 — de l'oxygène dissous dans l'eau, 207 — de l'ozone, 492.

Phosphore.

Dosage dans les alliages d'étain, 453 — dans le bronze phosphoreux, 453 — dans le fer, 432.

Acide phosphorique.

Dosage sous forme de pyrophosphate de magnésium, 319 — de phosphomolybdate d'ammonium, 330 — d'acide phosphomolybdique, 330 — dosage volumétrique, 120 — dans les silicates, 280 — dans les engrais, 480.

Séparation sous forme de phosphale d'aluminium, 346 — de phosphate de magnésium et d'ammonium, 323 — de phosphate ferrique, 332, 333, 334.

Séparation de l'acide silicique, 380 — de l'aluminium, 346 — du calcium, 341, 345 — du chlore, 341 — du fer, 345 — du fluor, 342 — du lithium, 348 — du magnésium, 345, 347 — du manganèse, 347 — du plomb, 340 — du potassium, 332, 336 — du sodium, 332, 336 — du vanadium, 417.

Acide métaphosphorique.

Transformation en acide orthophosphorique, 484.

Acide pyrophosphorique.

Transformation en acide orthophosphorique, 484.

Plomb.

Dosage sous forme de chlorure, 249 — de sulfate, 236, 245, 250 — dans les silicates, 390.

Essai volumétrique des oxydes supérieurs, 30, 97, 457.

Séparation sous forme de chlorure, 249 — de sulfate, 236 — de sulfure, 250.

Séparation de l'acide phosphorique, 340 — de l'acide silicique, 373 — de l'antimoine, 249, 250, 254, 256, 282, 289 — de l'argent, 282, 271 — de l'arsenic, 289, 293 — du bismuth, 246, 459 — du cadmium, 246 — du chlore, 362 — du chrome, 409 — du cuivre, 236, 282 — de l'étain, 240, 244, 254, 256 — du fer, 282 — du molybdène, 412 — du soufre,

281, 291 — du vanadium, 416 — du zinc, 236, 282.

Potassium.

Dosage sous forme de chlorure, 334 — de platine, 335, 338 — de sulfate, 298 — dosage indirect, 508 — volumétrique dans la potasse et les carbonates, 135, 469 — dans la kainite, 469.

Séparation sous forme de chloroplatinate de potassium, 335, 338.

Séparation de l'acide borique, 354 — de l'acide molybdique, 410 — de l'acide phosphorique, 332, 335 — de l'acide silicique, 370 — de l'aluminium, 297 — du calcium, 371 — du chrome, 404 — du fer, 379 — du lithium, 348, 349 — du magnésium, 347 — du manganèse, 346 — du sodium, 335, 337 — du tungstène, 412 — du vanadium, 315.

Silicium.

Dosage dans l'aluminium, 448 — dans le fer, 432, 438.

Acide silicique.

Dosage dans les silicates décomposables par les acides, 358 — dans les silicates non décomposables, 363.

Séparation par les acides, 359.

Séparation de l'acide borique, 388 — de l'acide carbonique, 395 — de l'acide phosphorique, 380 — de l'acide titanique, 399 — de l'aluminium, 370 — de l'argent, 373 — du baryum, 373 — du calcium, 370 — du chlore, 372 — du chrome, 394 — du cuivre, 381, 393 — de l'étain, 393, 401 — du fer, 374 — de l'hydrogène sulfuré, 373 — du lithium, 394 — du magnésium, 374 — du manganèse, 374 — du plomb, 373, 381, 393 — du potassium, 370 — du sodium, 370 — du soufre, 380 — du tungstène, 414 — du zinc, 390.

Silicates.

Dosage de l'acide phosphorique, 380 — du bore, 388 — du chlore, 372 — de l'eau, 370, 387 — du fer, 378 — du fluor, 382 — du titane, 400.

Sodium.

Dosage sous forme de chlorure de sodium, 334 — de sulfate de sodium, 326 — indirect, 508 — dans la soude et les carbonates, 135.

Séparation de l'acide borique, 354 — de l'acide phosphorique, 332, 335 — de l'acide silicique, 370 — de l'aluminium, 370 — du calcium, 371 — du chrome,

394 — du fer, 382 — du lithium, 348, 349 — du magnésium, 374 — du manganèse, 374 — du mercure, 454 — du molybdène, 410 — du potassium, 335, 337 — du tungstène, 412 — du vanadium, 416.

Soufre.

Hydrogène sulfuré et sulfures.

Dosage du soufre par le brome, 259, 475 — par l'azotate d'argent, 257, 476 — colorimétrique, 431 — gazovolumétrique, 211 — volumétrique, 103 — dans les silicates, 373 — dans le fer, 430 — dans le cuivre, 462.

Décomposition des sulfures : par le chlore, 263, 284 — par l'hypobromite de sodium, 475 — par le peroxyde d'hydrogène, 475 — par l'acide chlorhydrique, 257 — par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique, 262 — par l'eau régale, 261, 436 — par le carbonate de sodium et l'azotate de potassium, 262, 475 — par l'acide azotique, 260 — par l'acide azotique et le brome, 261.

Séparation de l'acide silicique, 380 — de l'antimoine, 289 — de l'argent, 289 — du bismuth, 291 — du cobalt, 275, 291 — du cuivre, 268, 290 — du fer, 267, 290 — du mercure, 391 — du plomb, 281, 291 — du zinc, 291.

Acide sulfurique.

Dosage alcalimétrique, 132 — dans les borates, 355 — dans les silicates, 373 — dans les sulfates, 296, 297.

Dosage volumétrique, 479.

Séparation sous forme de sulfate de baryum, 268 — en présence de sels ferriques, 267.

Séparation de l'acide borique, 355 — de l'acide silicique, 273 — de l'aluminium, 297 — de l'ammoniaque, 297 — de l'antimoine, 289 — du baryum, 302 — du calcium, 302 — du chrome, 451 — du fer, 269, 290, 533, 554 — du plomb, 281, 291 — du strontium, 302.

Acide sulfureux.

Dosage gazovolumétrique, 219 — volumétrique, 102, 477 — dans les lessives sulfiteuses, 477.

Acide hyposulfureux.

Dosage pondéral, 479 — dosage volumétrique, 405.

Polythionates.

Dosage pondéral, 479.

Strontium.

Dosage sous forme d'oxyde, 305 — de carbonate, 307 — de sulfate, 307.
 Séparation sous forme d'azotate, 305 — de carbonate, 307.
 Séparation de l'acide sulfurique, 302 — du baryum, 303 — du calcium, 303.

Titane.

Dosage sous forme d'acide titanique, 397.
 Séparation sous forme d'acide titanique, 397.
 Séparation de l'acide silicique, 399 — de l'aluminium, 396, 396 — du calcium, 400 — du fer, 400, 438 — du magnésium, 400 — du manganèse, 400.

Tungstène.

Dosage sous forme de trioxyde de tungstène, 413 — volumétrique par le permanganate de potassium, 73.
 Séparation sous forme de trioxyde de tungstène, 412.
 Séparation de l'acide silicique, 414 — du calcium, 414 — du fer, 414, 438 — du manganèse, 414 — du potassium, 412 — du sodium, 412.

Vanadium.

Dosage sous forme de pentoxyde, 415 — volumétrique par le permanganate de potassium, 73 — iodométrique, 97 — sous forme de V_2O_5 à côté de MoO_3 , 98.
 Séparation sous forme de vanadate de mercure, 415.
 Séparation de l'acide phosphorique, 416 — de l'arsenic, 416 — du chlore, 416 — du cuivre, 416 — du plomb, 416 — du potassium, 415 — du sodium, 415.

Zinc.

Dosage sous forme d'oxyde de zinc, 230 — de sulfure de zinc, 231 — électrolytique, 232 — volumétrique, 122, 447, 448 — dans les silicates, 393.
 Séparation sous forme de carbonate de zinc, 229 — du sulfate de zinc, 231 — par électrolyse, 232.
 Séparation de l'acide silicique, 393 — de l'antimoine, 254, 255 — de l'argent, 291 — de l'arsenic, 293, 294 — du baryum, 448 — du bismuth, 293 — du cobalt, 180 — du cuivre, 228, 230, 231 — de l'étain, 241, 254, 255, 256 — du fer, 226, 292 — du mercure, 292 — du nickel, 233, 444 — du plomb, 236, 282 — du soufre, 291.

CATALOGUE D'OUVRAGES
SUR
LA MÉTALLURGIE. — LA CHIMIE
ET LES INDUSTRIES CHIMIQUES

ÉDITÉS PAR

La Librairie Polytechnique CH. BÉRANGER

Successeur de BAUDRY et C^{ie}

15, RUE DES SAINTS-PÈRES, A PARIS

21, RUE DE LA RÉGENCE, A LIÈGE

Le catalogue complet est envoyé franco sur demande.

MÉTALLURGIE

Métallurgie générale.

Traité théorique et pratique de Métallurgie générale par L. BAUO, ingénieur en chef des mines, professeur à l'École nationale supérieure des mines.

Tome I. Éléments et produits des opérations métallurgiques. Minerais, capital, travail, énergie, énergie électrique, énergie chimique, énergie mécanique, énergie thermique, combustion, production, utilisation et récupération de la chaleur, métaux et alliages, laitiers et scories. 1 volume grand in-8° avec 148 figures dans le texte. Relié. 25 fr.

Métallurgie générale.

Traité de métallurgie générale. Exposé des principes généraux. Opérations que nécessite le traitement des minerais et des produits métallurgiques en vue de la séparation des métaux qu'ils renferment. Traitement des corps métallifères. Appareils usités pour l'extraction des différents métaux par la voie sèche, la voie humide ou la voie électrométallurgique. Corps à l'aide desquels on produit la séparation des métaux des minerais ou des autres substances métallifères; etc. Par C. SCHNABEL, conseiller supérieur des mines à Berlin, ancien professeur à l'Académie des mines de Clausthal (Harz), traduit d'après la deuxième édition allemande par le Dr L. GAUTIER. 1 fort volume grand in-8° contenant 768 figures dans le texte. Relié. 30 fr.

Métallurgie du fer.

Manuel théorique et pratique de la métallurgie du fer, par A. LEDENUR, professeur de métallurgie à l'école des mines de Freiberg (Saxe), traduit de l'allemand par BARBARY DE LANGLADE, ancien élève de l'École polytechnique, ingénieur civil des mines, maître de forges; revu et annoté par F. VALTON, ingénieur civil des mines, ancien chef de service des hauts fourneaux et aciéries de Terre-Noire. 2^e édition française, entièrement refondue d'après les troisième et quatrième éditions allemandes. 2 volumes grand in-8°, avec 404 figures dans le texte, reliés. 50 fr.

Métallurgie de l'acier.

La métallurgie de l'acier. Classification et constitution de l'acier. Carbone et fer. Preuves de l'existence des deux modes de combinaisons du carbone et du fer. Effets du carbone sur les propriétés physiques et mécaniques du fer. Trempe, tempérament et recuit. Théorie de la trempe et du recuit. Fer et silicium. Fer et manganèse. Fer et soufre. Fer et phosphore. Influence du phosphore sur les propriétés physiques du fer. Chrome, tungstène, cuivre. Métaux ne se présentant que très rarement dans le fer. Fer et oxygène. Fer et azote. Fer et hydrogène. Fer et oxyde de carbone. Absorption des gaz par le fer et leur développement.

Des moyens d'éviter les soufflures et la cavité centrale. De la structure et de tout ce qui s'y rapporte. Etude microscopique des sections polies. Cassure. Changements de cristallisation, etc. Travail à froid, travail à chaud, soudure. Tréfilerie. Laminage et étrépage à froid. Poinçonnage et cisailage. Procédés directs. Alliage au bas-foyer. Procédé au creuset. Chimie du procédé au creuset. Appareils relatifs aux procédés Bessemer. Aciers spéciaux. Enduits préservatifs de la rouille. Trempe au plomb, par HENRY MARION HOWE, professeur à Boston (Etats-Unis) traduit par OCTAVE HOCK, ingénieur aux usines à tubes de la Société d'Escaut et Meuse, à Anzin, ancien chef de service des Acieries d'Isbergues. 1 volume in-4°, avec de nombreuses figures dans le texte, relié. 75 fr.

Métallurgie : Cuivre, plomb, argent et or.

Traité théorique et pratique de métallurgie ; Cuivre, plomb, argent et or, Cuivre. Propriétés, minerais, extraction, purification, voie sèche, voie humide, voie électrométallurgique. PLOMB : propriétés, minerais, extraction du plomb : 1° des minerais ; 2° de la galène ; 3° du sulfate de plomb ; 4° des produits métallurgiques plombifères. RAFFINAGE DU PLOMB. ARGENT. Propriétés, minerais, extraction par voie sèche ou ignée, préparation du plomb d'œuvre, enrichissement de l'argent dans le plomb d'œuvre, traitement du plomb d'œuvre pour argent ou coupellation, voie sèche et voie humide réunies, voie électrométallurgique, extraction par dissolution et précipitation. Or. Propriétés, minerais, extraction : 1° par préparation mécanique ; 2° par voie sèche ; 3° par voies sèche et humide réunies ; 4° par transformation en un alliage or mercure ; 5° par dissolution aqueuse ; 6° par voie électrométallurgique. Séparation de l'or des alliages. Affinage. Voie sèche, voie humide, voie électrométallurgique, par C. SCHNABEL, professeur de métallurgie et de chimie technologique à l'Académie des mines de Clausthal (Harz), traduit de l'allemand par le D^r L. GAUTIER. 1 volume grand in-8 avec 586 figures dans le texte relié. 40 fr.

Métallurgie : Zinc, mercure, étain, etc.

Traité théorique et pratique de métallurgie : zinc, cadmium, mercure, bismuth, étain, antimoine, arsenic, nickel, cobalt, platine, aluminium, par C. SCHNABEL, professeur de métallurgie et de chimie technologique à l'Académie des mines de Clausthal (Harz), traduit de l'allemand par le D^r L. GAUTIER. 1 volume grand in-8°, avec 373 figures dans le texte, relié. 30 fr.

Métallurgie du zinc, du plomb et de l'argent.

Les usines à zinc, plomb et argent de la Belgique. Etude sur les conditions de salubrité intérieure, par Ao. FIRKEL, inspecteur général des mines. 1 volume in-8° avec figures 4 fr.

Métallurgie.

Album du cours de métallurgie professé à l'Ecole centrale des Arts et Manufactures, par JORDAN, ingénieur d'usines métallurgiques, professeur à l'Ecole centrale. 1 atlas de 140 planches in-folio, cotées et à l'échelle, et 1 volume grand in-8° 80 fr.

Métallurgie.

Traité complet de métallurgie, comprenant l'art d'extraire les métaux de leurs minerais et de les adapter aux divers usages de l'industrie, par PÉREZ, professeur à l'Ecole des mines de Londres. Traduit avec l'autorisation et sous les auspices de l'auteur, avec introduction, notes et appendices, par A.-E. PRITIGAND et A. RONNA, ingénieurs. 5 volumes grand in-8°, avec de nombreuses gravures 75 fr.

On vend séparément :

- Tome I. Notions générales. Combustibles. 18 fr.
- II. Propriétés physiques et chimiques du fer. 18 fr.
- III. Métallurgie de la Fonte. — Hauts fourneaux. 18 fr.
- IV. Métallurgie du fer 18 fr.
- V. Métallurgie du cuivre et du zinc 18 fr.

Métallurgie.

Traité théorique et pratique de la métallurgie du fer, comprenant la fabrication de la fonte, du fer, de l'acier et du fer-blanc, à l'usage des savants, des ingénieurs et des Ecoles spéciales, par C.-E. JULIEN, ancien ingénieur du Creusot, de l'usine de Montataire et des aciéries de Pézin, Gaudet et C^{ie}. 1 volume et 1 atlas in-4°, de 52 planches doubles 35 fr.

Métallurgie.

Cours de métallurgie professé à l'Ecole des mines de Saint-Etienne, par URBAIN LE VERRIER, ingénieur des mines.

- 1^{re} partie. Métallurgie des métaux autres que le fer, comprenant la métallurgie du plomb, du cuivre, du zinc, de l'étain, de l'antimoine et du bismuth, du nickel et cobalt, du mercure, de l'argent, de l'or et du platine. 1 volume in-4°, avec 43 planches 18 fr.
- 2^e partie. Métallurgie générale. *Epuisée.*
- 3^e partie. Métallurgie de la fonte. 1 volume in-4°, avec 17 planches 18 fr.

Métallurgie.

Etat actuel de la métallurgie du fer dans le pays de Siegen (Prusse), notamment de la fabrication des fontes aciéreuses, par JORDAN. 1 volume in-8°, avec planches. 5 fr.

Métallographie.

Métallographie. Introduction à l'étude de la structure des métaux, principalement à l'aide du microscope. Polissage et attaque, le microscope, structure du fer. Fonte et gueuse, fer, acier, cuivre, bronze, laiton, maillechort, or, argent, alliages divers, par A. H. HORNS, directeur de l'école de métallurgie de Birmingham and midland institute. Traduit et augmenté par L. BAZIN, ingénieur-chimiste diplômé. Avec une préface de A. Wencelius, chef de laboratoire des établissements de Neuves-Maisons. 1 volume in-8° contenant 96 figures dans le texte. Relié 9 fr.

La crise industrielle russe.

Contribution à l'étude de la crise industrielle du Donetz. Géologie de Krivoï-Rog et de Kertsch, production sidérurgique de la Russie méridionale, par J. CONDEWESSEN, ingénieur. 1 volume grand in-8°, contenant 19 planches hors texte et 4 cartes. Relié 10 fr.

Crise industrielle du plomb.

La crise de l'industrie française du plomb, par G. HUYERT, ingénieur et minéralogiste. 1 volume in-4° 5 fr.

Électro-Métallurgie.

Traité d'électrométallurgie, Magnésium, lithium, glucinium, sodium, potassium, calcium, aluminium, cerium, lanthane, didyme, cuivre, argent, or, zinc, cadmium, mercure, étain, plomb, bismuth, antimoine, chrome, manganèse, fer, nickel, cobalt, platine, etc., par W. BORCKERS, professeur à l'École de métallurgie de Duisburg, traduit d'après la deuxième édition allemande, par le D^r L. GAUTIER. 1 volume grand in-8°, avec 198 figures dans le texte. Relié 25 fr.

Électro-Métallurgie.

Traité théorique et pratique d'électro-métallurgie. Galvanoplastie, analyses électrolytiques, électro-métallurgie par voie humide, méthodes électrolytiques, calcul des conducteurs, chauffage électrique, l'arc voltaïque et charbons électriques, travail électrique des métaux, les fours électriques; électro-métallurgie par voie sèche, méthodes électrolytiques et électro-thermiques, électro-thermie, par ADOLPHE MINET, officier de l'instruction publique, fondateur de l'usine d'aluminium de Saint-Michel-de-Maurienne, directeur du journal *l'Electro-Chimie*. 1 volume grand in-8°, contenant 205 figures dans le texte. Relié 20 fr.

Électro-Chimie.

Traité théorique et pratique d'électro-chimie. Constantes chimiques, mécaniques et électriques. Systèmes électrolytiques. Lois générales de l'électrolyse. Théorie de l'électrolyse. Traitement électrolytique des composés chimiques. Electrolyse appliquée à la chimie organique. Réaction chimique de l'étincelle et de l'effluve électrique, par ADOLPHE MINET, directeur du journal *l'Electro-Chimie*. 1 volume in-8°, contenant 206 figures dans le texte. Relié 18 fr.

Exercices d'électro-chimie.

Exercices d'électrochimie, par FELIX CÉTEL, traduits de l'allemand par G. DUCHESNE et précédés d'une préface de JEAN KRUTWIG, professeur à l'Université de Liège, 1 brochure grand in-8°, avec figures dans le texte. 2 fr. 50

Galvanisation à froid.

La galvanisation à froid ou zingage électro-chimique, par L. QUIVY, chimiste électrochimien. 1 brochure grand in-8°, avec figures dans le texte. 2 fr. 50

Galvanisation du fer.

N. B. Les études suivantes ont paru dans le *Portefeuille des Machines* et se vendent, avec la livraison qui les renferme, au prix de 2 fr. la livraison.

Galvanisation à froid, système Cowper-Coles. Livr. de septembre 1894. 2 fr.
La galvanisation électrique ou zingage galvanique. Livraisons de juillet et août 1898 4 fr.

Voie humide. Cuivre, argent et or.

Extraction de cuivre, de l'argent et de l'or par la voie humide, par CH. DEFRANCE, ingénieur civil. 1 volume in-8°, avec 22 figures dans le texte. Relié 7 fr. 50

Docimasia.

Docimasia. Traité d'analyse des substances minérales, par RIVOT, ingénieur en chef des mines, professeur de docimasia à l'École des mines de Paris. 2^e édition. 3 volumes grand in-8° 50 fr.

Guide du chimiste métallurgiste et de l'essayeur.

Guide pratique du chimiste métallurgiste et de l'essayeur. Prélèvement et préparation des échantillons, opérations chimiques du laboratoire d'analyses métallurgiques, analyse et essai des combustibles, analyse des gaz, analyse et essai des matériaux réfractaires, analyse des eaux industrielles, analyse des minerais et des métaux, alliages, données numériques, par L. CAMPBÉDON, chimiste-métallurgiste, essayeur de commerce et directeur du Laboratoire d'analyses métallurgiques et industrielles de Saint-Nazaire, précédé d'une préface de M. P. MAHLER, ingénieur civil des mines. Ouvrage honoré d'un prix de la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale. 1 volume grand in-8°, avec de nombreuses figures dans le texte. Relié 30 fr.

Étude des combustibles.

Étude sur les combustibles : solides, liquides et gazeux. Mesure de leur pouvoir calorifique, par P. MAUCER, ingénieur civil des mines. 1 volume in-8° avec figures dans le texte et 2 planches. 5 fr.

Essai des combustibles.

Manuel pour l'essai des combustibles et le contrôle des appareils de chauffage. — Mesure des températures. — Analyse et détermination du pouvoir calorifique des combustibles. — Analyse des gaz des foyers. — Combustibles solides, liquides et gazeux. — Gazogènes et appareils de chauffage. — Contrôle des foyers des chaudières à vapeur fixes et des locomotives, des fours métallurgiques et industriels, des cheminées, des poêles et des calorifères, par le Dr F. FISCHER, professeur à l'Université de Göttingue, traduit d'après la quatrième édition allemande, par le Dr L. GAUTIER. 1 volume in-12, avec 54 figures dans le texte. Relié 6 fr.

Essais des combustibles.

Analyse chimique et essais des combustibles par L. CAMPBÉDON, chimiste métallurgiste. 2^e édition revue et augmentée. 1 brochure in-8° 2 fr.

Analyse des laboratoires d'aciéries Thomas.

Méthodes d'analyses des laboratoires d'aciéries Thomas. Échantillonnage. Préparation. Dosages. Calculs à l'usage du personnel des chimistes et des manipulateurs, par ALBERT WENCKELUS, chef de laboratoire aux établissements de Neuves-Maisons. 1 volume in-18, contenant 19 figures dans le texte. Relié 4 fr.

Dosage du soufre.

Dosage du soufre dans les produits de la sidérurgie, par L. CAMPBÉDON, chimiste métallurgiste. 1 volume grand in-8°. 7 fr. 50

Essais au chalumeau.

Instructions pratiques concernant la conduite des essais qualitatifs et quantitatifs au chalumeau, à l'usage des prospecteurs, mineurs, essayeurs, etc., par E.-L. FLETCHER, traduites et interprétées avec l'autorisation de l'auteur, par E. MORINEAU, ingénieur civil des mines. 1 volume in-12, format de poche. Relié 6 fr.

Essais de minerais de fer.

Des fraudes dans les essais contradictoires de minerais de fer, par J. THOYOT. Une brochure in-8° 4 fr.

Alliages de cuivre et de zinc.

Recherches sur les alliages de cuivre et de zinc, par GEORGES CHABPY, ancien

élève de l'École polytechnique, docteur ès sciences, avec 11 figures dans le texte, 4 planches en phototypie et de nombreux tableaux. Ce mémoire a paru dans la livraison de février 1896 du *Bulletin de la Société d'Encouragement*. Prix de la livraison 5 fr.

Préparation des minerais.

Traité pratique de la préparation des minerais, manuel à l'usage des praticiens et des ingénieurs des mines, par C. LINKENBACH, ingénieur des usines à plomb argentifère d'Éms, traduit de l'allemand par H. COURROT, ingénieur des mines. 1 volume grand in-8° avec 24 planches. Relié. 30 fr.

Grillage des minerais.

Traité théorique des procédés métallurgiques de grillage, par PLATNER (traduit de l'allemand), annoté et augmenté, par ARPHONSE FÉTIS. 1 volume in-8°, avec planches 12 fr.

Laminage du fer et de l'acier.

Traité théorique et pratique du laminage du fer et de l'acier, par LÉON GRZEK, ingénieur principal à la Société anonyme des forges et aciéries du Nord et de l'Est, à Valenciennes. 1 volume grand in-8° et 1 atlas de 31 planches. Relié. 23 fr.

Trempe de l'acier.

L'acier à outils, manuel traitant de l'acier à outils en général, de la façon de le traiter au cours des opérations de forgeage, du recuit, de la trempe et des appareils employés à cet effet, à l'usage des métallurgistes, fabricants et chefs d'atelier, par OTTO THALLNER, ingénieur en chef, chef de la fabrication aux aciéries à outils de Bismarkhütte, traduit de l'allemand par ROSAMBERT, ingénieur des arts et manufactures, ancien ingénieur des aciéries Martin et au creuset de Resicza, chef de service aux aciéries de France. 1 volume in-8°. Relié. 8 fr.

Trempe de l'acier.

Théorie et pratique de la trempe de l'acier. Définition, classification, propriétés physiques et chimiques, dénomination des aciers, essais des aciers, trempe de l'acier, causes d'insuccès de la trempe, amélioration de l'acier altéré par le feu, soudage de l'acier, amélioration des pièces d'acier destinées aux machines et aux constructions, par FRIEDRICH REISEN, directeur de l'aciérie de Kapfenberg, 2^e édition, traduit de l'allemand, par BARBARY DE LANGLADE, ancien élève de l'École polytechnique, ingénieur civil des mines, maître de forges. 1 volume in-8°. Relié. 7 fr. 50

Convertisseurs.

Les convertisseurs pour cuivre, par P. JANNETAZ, ingénieur. Répétiteur à l'École centrale. 1 brochure grand in-8°, contenant 23 figures dans le texte et 1 planche (*Extrait des Mémoires et Comptes Rendus de la Société des Ingénieurs civils*). 5 fr.

Fabrication des poutrelles ou fers I.

Sur les conditions techniques et économiques actuelles de la fabrication des poutrelles ou fers I en Belgique : le minerai et le charbon étant pris comme points de départ, par H. WOLTERS. 1 volume in-8°, avec 2 planches 6 fr.

Hauts fourneaux.

Construction et conduite des hauts fourneaux et fabrication des diverses fontes, par A. DE VATHAIRE, ancien directeur des hauts fourneaux de Bessèges, Saint-Louis, Marival, Forges de Champagne et Balaruc. 1 volume grand in-8° et 1 atlas in-4° de 16 planches. 18 fr.

Utilisation des gaz des hauts fourneaux.

De l'utilisation directe des gaz des hauts fourneaux pour la production de la force motrice, par H. HERBERT, ingénieur en chef des mines, chargé de cours à l'Université de Liège (*Extrait du Congrès international des mines et de la métallurgie, tenu à Paris en 1900*). 1 brochure grand in-8° 2 fr. 50

Pyromètre.

Pyromètre actinométrique, par LATARCHE. 1 brochure grand in-8° 1 fr.

Manuel du fondeur.

Manuel du fondeur-mouleur en fer. Etudes : 1° sur les fontes de moulage; analyses et mélanges; 2° l'installation et le matériel complet d'une fonderie de moyenne

importance, pour moulage en pièces mécaniques; 3° le moulage en terre; 4° le moulage au trousseau en sable; 5° le moulage en fonte trempée, par E. MOLÉRAT, chef fondeur-mouleur. 1 volume grand in-8°, avec 69 planches. 15 fr.

L'Art du mouleur.

L'art du mouleur. Manuel pratique. Moulage des pièces dans le sable humide, confection des divers types de moules, disposition des coulées, canaux de dégagement des gaz, fabrication des petits noyaux. Moulage en sable séché. Moulage en terre et noyaux. Vocabulaire technique des termes employés chez les mouleurs, par A. TESSON, ancien chef d'atelier de fonderie, ancien élève des Ecoles nationales d'arts et métiers. 1 volume grand in-8°, avec 286 figures dans le texte. Relié 20 fr.

L'acier dans les constructions.

De l'emploi de l'acier dans les constructions navales, civiles et mécaniques, par PÉRISSÉ. 1 volume grand in-8° 3 fr.

L'acier et ses applications.

L'acier dans ses principales applications, procédés de fabrication *Bessemer*, *Thomas*, *Martin-Siemens*. Petits convertisseurs, *Robert*, *Cambier*, *Tropenas*, par J. MALENGRAU. 1 volume in-8°, avec 2 planches. 5 fr.

Cylindres de laminoirs.

Fabrication des cylindres de laminoir, par DENY. 1 volume in-8°, avec 3 planches. 5 fr.

Métallurgie de l'aluminium.

Note sur la métallurgie de l'aluminium et sur ses applications, par U. LE VERRIER, ingénieur en chef des mines, professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, 1 brochure grand in-8° 2 fr. 50

Aluminium et nickel.

L'aluminium et le nickel. Conférence faite devant l'Association française pour l'avancement des sciences, par Jules GARNIER. 1 brochure in-8°. 2 fr. 50

Usine Krupp.

L'usine Krupp, notice par FRIEDRICH C. G. MÜLLER, 1 volume in-4°, avec de nombreuses illustrations de Félix Schmidt et Anders Montan. Relié. 25 fr.

CHIMIE ET INDUSTRIES CHIMIQUES

Histoire de la chimie.

Histoire de la chimie. I. Histoire des grandes lois chimiques. — II. Histoire des métalloïdes et de leurs principaux composés. — III. Histoire des métaux et de leurs principaux composés. — IV. Histoire de la chimie organique, par R. JAGNAUX. 2 volumes grand in-8°, contenant plus de 1 500 pages. 32 fr.

Aide-mémoire du chimiste.

Aide-mémoire du chimiste. Chimie inorganique, chimie organique, documents chimiques, documents physiques, documents minéralogiques, etc., etc., par R. JAGNAUX. 1 beau volume, contenant environ 1 000 pages, avec figures dans le texte, solidement relié en maroquin. 15 fr.

Vade-Mecum du fabricant de produits chimiques.

Vade-mecum du fabricant de produits chimiques, par le D^r G. LUNGE, professeur de chimie industrielle à l'Ecole Polytechnique fédérale de Zurich, traduit de l'allemand sur la 2^e édition par V. HASSERREIN et PROSR, chimistes-industriels. 1 volume in-12, avec figures dans le texte, relié 7 fr. 50

Traité de chimie.

Traité de chimie avec la notation atomique, à l'usage des élèves de l'enseignement primaire supérieur, de l'enseignement secondaire moderne et classique, des candidats aux écoles du gouvernement et aux élèves de ces écoles, par LOUIS SERRES, ancien

élève de l'École Polytechnique, professeur de chimie à l'École municipale supérieure Jean-Baptiste-Say. 1 volume in-8°, avec figures dans le texte 10 fr.

On vend séparément :

Première partie : Métalloïdes 3 fr. 50
 Deuxième partie : Métaux 3 fr. 50
 Troisième partie : Chimie organique 3 fr. 50

Cours de chimie.

Cours de chimie à l'usage des candidats aux Ecoles nationales des Arts et Métiers, par Louis SEMES, ancien élève de l'École polytechnique, professeur de chimie à l'École municipale Jean-Baptiste-Say. 1 volume petit in-8°, contenant 123 figures dans le texte, cartonné. 2 fr. 50

Cours de physique.

Cours de physique à l'usage des candidats aux Ecoles nationales des Arts et Métiers, par Louis SEMES, ancien élève de l'École polytechnique, professeur à l'École municipale Jean-Baptiste-Say. 1 volume petit in-8°, contenant 281 figures dans le texte, cartonné. 3 fr.

Chimie appliquée à l'industrie.

Traité de chimie appliquée à l'industrie, par ADOLPHE RENARD, docteur ès sciences, professeur de chimie appliquée à l'École supérieure des sciences de Rouen. 1 volume grand in-8°, avec 223 figures dans le texte. 20 fr.

Chimie médicale et pharmaceutique.

Traité de chimie minérale, médicale et pharmaceutique, par le Dr R. HUGOET, professeur de chimie et de toxicologie à l'École de médecine et de pharmacie de Clermont-Ferrand, pharmacien en chef des hospices, inspecteur des pharmacies, ex-interne lauréat des hôpitaux de Paris, 2^e édition. 1 volume grand in-8°, de plus de 1 000 pages, avec 427 figures dans le texte 15 fr.

Cours élémentaire de chimie.

Cours élémentaire de chimie, professé à la Faculté des sciences de Paris, pour les candidats au Certificat d'études physiques, chimiques et naturelles (P. C. N.), par A. JOANNIS. 1 volume in-8°, avec figures dans le texte, relié 10 fr.

On vend séparément :

Première partie : Généralités, mécanique chimique, métalloïdes 3 fr. 50
 Deuxième partie : Métaux 1 fr. 50
 Troisième partie : Chimie organique 3 fr. 50
 Quatrième partie : Chimie analytique 1 fr. 50

Chimie organique.

Traité élémentaire de chimie organique, par A. BEHNHUSEN, directeur scientifique de la société *Badische anilin und soda fabriek*, ancien professeur à l'Université de Heidelberg, traduit sur la 6^e édition allemande par M. CROFFET (introduction et série aromatique) et E. STAIS (série grasse), chimistes au laboratoire de recherches de l'usine Poirrier. 1 volume in-8°. Relié 15 fr.

Lois générales de la Chimie.

Lois générales de la Chimie. Lois chimiques des masses, lois chimiques de l'énergie, lois chimiques relatives aux réactions réversibles, résistances passives dans les transformations chimiques et procédés pour les surmonter; introduction du cours de chimie générale professé à l'École nationale des mines, par G. CHESSEPAR, ingénieur en chef des mines. 1 volume grand in-8°, avec figures dans le texte 7 fr. 50

Analyse chimique.

Traité d'analyse chimique des substances commerciales, minérales et organiques. Analyse qualitative, analyse quantitative. Métalloïdes, métaux, substances passives, matières tannantes, terres arables, engrais, substances alimentaires, boissons fermentées, matières colorantes naturelles, matières diverses, par R. JAGNAUX, 2^e édition. 1 volume grand in-8°, avec figures dans le texte. Relié 20 fr.

Analyse chimique.

Tableaux d'analyse chimique minérale, d'après FRÉSENUS, par C. DESMAZURES. 11 tableaux figuratifs renfermés dans un carton 20 fr.

Analyse chimique minérale.

Manuel d'analyse chimique appliquée à l'essai des combustibles, minerais, métaux, alliages, sels et autres produits industriels minéraux. par Eug. Prost, docteur en sciences, chargé de cours à l'Université de Liège. 1 volume in-8°, avec 45 figures dans le texte. Relié 12 fr. 50

Le Radium.

Le radium, sa préparation, ses propriétés. Historique. Mesure de l'intensité du rayonnement des substances radioactives. Sels de radium, extraction, caractères, rayonnement, effets produits par le rayonnement. La radioactivité induite et l'émanation du radium. Propriétés de l'émanation du radium. Nature des phénomènes produits par les sels de radium, par J. DANNE, préparateur particulier de M. CURIE, avec une préface de M. Ch. LAUTH, directeur de l'École de physique et de chimie industrielles de Paris. 1 volume in-8° avec 35 figures dans le texte. Relié . . . 4 fr.

Industrie des cyanures.

L'industrie des cyanures, étude théorique et industrielle. Généralités. Etude physique et chimique du cyanogène et de ses dérivés. Caractères analytiques. Données thermo-chimiques sur les composés cyanés, *Etude commerciale et industrielle. Fabrication des cyanures, des ferrocyanures, des ferri-cyanures, des sulfo-cyanures, du bleu de Prusse.* Application des composés cyanés. Renseignements physiques ou chimiques sur les composés cyanés, par R. ROUSSE, ingénieur chimiste diplômé de l'École de physique et de chimie de Paris, et M. LANCELIN, ingénieur chimiste, lauréat du Conservatoire national des Arts et Métiers. 1 volume grand in-8° avec figures dans le texte. 15 fr.

Manipulations chimiques.

Manipulations chimiques qualitatives et quantitatives préparatoires à l'étude systématique de l'analyse, par L.-L. DE KONINCK, ingénieur honoraire des mines, professeur à l'Université de Liège. 1 volume in-12, avec figures dans le texte. . . . 2 fr. 50

Dictionnaire d'analyse.

Dictionnaire d'analyse des substances organiques, industrielles et commerciales, par ADOLPHE RENARD, docteur ès sciences, professeur de chimie à l'École supérieure des sciences de Rouen. 1 volume in-8°, avec figures dans le texte, relié 10 fr.

Traitement bactérien des eaux d'égout.

Le traitement bactérien des eaux d'égout, par G. Thudichum, traduit de l'anglais par F. JAUNAY, ingénieur en chef des ponts et chaussées, à l'usage des conseillers municipaux et des ingénieurs municipaux. 1 volume in-8°. 2 fr. 50

Épuration des eaux résiduaires.

L'épuration biologique artificielle des eaux résiduaires, par M. le professeur DUMBAR, traduit par A. MARIEUX, ingénieur civil. 1 brochure in-18. 2 fr. 50

Analyse de l'eau.

Guide pratique pour l'analyse de l'eau. Analyse chimique, micrographique et bactériologique, par le Dr W. OHMULLER, professeur d'hygiène à l'Université de Berlin, traduit d'après la 2^e édition allemande, par le Dr L. GAUTIER. 1 volume in-8°, avec 77 figures dans le texte et une planche. Relié 10 fr.

Méthodes de travail pour le laboratoire.

Méthodes de travail pour les laboratoires de chimie organique, par le Dr LASSAR CORN, professeur de chimie à l'Université de Königsberg, traduit de l'allemand par E. ACKERMANN, ingénieur civil des mines. 1 volume in-12, avec figures dans le texte. Relié 7 fr. 50

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. HASSFELDER, chimiste-industriel. 1 volume grand in-8°, avec figures dans le texte 7 fr. 50

Chimie unitaire.

Principes de chimie unitaire. Théorie des atomicités et des types, par HAVREZ, ingénieur des mines. 1 volume in-8°. 3 fr.

Produits chimiques.

Examen comparatif de la fabrication des produits chimiques en Belgique et en Angleterre, par MARLIN. 1 volume in-8°, avec planches. 4 fr.

Combustions spontanées.

Etude scientifique et juridique sur les combustions spontanées réelles ou supposées, spécialement au cours de transports par chemins de fer ou maritimes, par E. TABARIÈS DE GRANDSAIGNES, membre de la Société chimique de Paris et de la Société géologique de France, avocat, sous-chef du contentieux à la Compagnie des chemins de fer de l'Ouest. 1 volume grand in-8°. 7 fr. 50

Épuration des eaux.

Traité de l'épuration des eaux naturelles et industrielles; analyse et essais des eaux, inconvénients de l'impureté des eaux, examen des procédés physiques employés à l'épuration des eaux, épuration ou correction chimique, systèmes mixtes, corrections des eaux dans les chaudières, description et examen critique des appareils, épuration des eaux résiduelles, par DELHOTEL. 1 volume grand in-8°, avec 147 figures dans le texte. Relié 15 fr.

Eaux d'alimentation de Toulouse.

Les eaux d'alimentation de la ville de Toulouse. Leur histoire, leur rôle au point de vue hygiénique; contribution à l'étude des filtres naturels, par le D^r HENRI MANDOUZ, préparateur à la Faculté des sciences de Toulouse. 1 volume grand in-8°, avec 2 planches. 7 fr.

Les eaux potables.

Les eaux potables et leur rôle hygiénique dans le département de Meurthe-et-Moselle, par le D^r Ed. IMBEAUX, ingénieur des ponts et chaussées, directeur du service municipal de Nancy. 1 volume grand in-8° et 1 atlas in-4° contenant 9 tableaux et 12 planches. 20 fr.

Fabrication du gaz.

Traité théorique et pratique de la fabrication du gaz. Aide-mémoire et formulaire. Combustibles minéraux, appareils de distillation, appareils de chauffage, chauffage des fours, cheminées, distillation de la houille, étude du gaz d'éclairage, épuration, extraction, mesurage du gaz fabriqué, emmagasinage du gaz, émission, distribution du gaz, mesurage du gaz chez les abonnés, emploi du gaz à l'éclairage, au chauffage, à la ventilation et à la production de la force motrice, photométrie, eaux ammoniacales, goudron, coke, prix de revient du gaz; à l'usage des ingénieurs, directeurs et constructeurs d'usines à gaz, par EDMOND BORMAS, ingénieur des arts et manufactures, directeur d'usines à gaz. 1 volume in-8°, avec figures dans le texte. Relié. 25 fr.

Distribution du gaz.

Calcul des conduites de distribution du gaz d'éclairage et de chauffage, par D. MONNIER. 1 volume in-4° 10 fr.

L'éclairage à Paris.

L'éclairage à Paris. Etude technique des divers modes d'éclairage employés à Paris sur la voie publique, dans les promenades et jardins, dans les monuments, les gares, les théâtres, les grands magasins, etc., et dans les maisons particulières. — Gaz, électricité, pétrole, huile, etc.; usines et stations centrales, canalisation et appareils d'éclairage; organisation administrative et commerciale, rapports des Compagnies avec la ville; traités et conventions; calcul de l'éclairage des voies publiques; prix de revient, par HENRI MARÉCHAL, ingénieur des ponts et chaussées et du service municipal de la ville de Paris. 1 volume grand in-8°, avec 221 figures dans le texte. Relié. 20 fr.

Conservation des bois et des substances alimentaires.

Traité de la conservation des bois, des substances alimentaires et des diverses matières organiques, par PAULET. 1 volume grand in-8°. 9 fr.

Traité de Savonnerie.

Traité pratique de savonnerie. Matières premières, matériel, procédés de fabrication de savons de toute nature, par EDOUARD MORDE, ingénieur-chimiste. Ouvrage couronné par la Société industrielle du nord de la France. 2^e édition complètement remaniée. 1 volume grand in-8°, avec 115 figures dans le texte. Relié. 16 fr.

Les Huiles essentielles.

Les huiles essentielles et leurs principaux constituants : alcools terpéniques et leurs éthers. — Aldéhydes. — Cétones. — Lactones. — Phénols et dérivés. — Aldéhydes-phénols. — Cinéol. — Terpènes et sesquiterpènes. — Ethers d'alcools de la série grasse. — Composés sulfurés. — Corps à sérier, par E. CHARAHOT, professeur d'essais et analyses à l'Institut commercial, examinateur dans les jurys des Ecoles supérieures de commerce de Paris, J. DUPONT, chimiste industriel, ancien préparateur au laboratoire de chimie organique de la Faculté des sciences de Paris, et L. PILLET, ingénieur chimiste, distillateur d'huiles essentielles, avec une préface de E. GRIMAUD, membre de l'Institut. Un très fort volume in-8° 20 fr.

Distillerie.

Manuel de distillerie. Guide pratique pour l'alcoolisation des grains, des pommes de terre et des matières sucrées, par le D^r BUCHELER, directeur de l'Institut technique de distillerie de Weihenstephan (Bavière), traduit de l'allemand et augmenté de nombreuses additions, par le D^r L. GAUTIER. 1 volume grand in-8°, avec 156 figures dans le texte. Relié 20 fr.

Brasserie.

Traité complet théorique et pratique de la fabrication de la bière et du malt, comprenant la description de tous les procédés, machines et appareils les plus récents, suivi du texte de la législation fiscale régissant la brasserie dans divers pays, par J. CARTUYVELS et CHARLES STAMMER. 1 volume grand in-8°, avec 150 gravures sur bois 20 fr.

Fabrication du chocolat.

La fabrication du chocolat et des autres préparations à base de cacao. Pays de production, histoire et culture du cacaoyer, description botanique du cacaoyer et de ses fruits, la récolte, le terrage. Les fèves de cacao. Sortes commerciales des fèves de cacao. Commerce des fèves de cacao. Consommation des produits fabriqués. Composition chimique des fèves de cacao. Les coques du cacao. Matières à additionner aux chocolats. Fabrication du chocolat. Fabrication du cacao en poudre et du cacao soluble. Conservation et emballage des produits fabriqués. Appareils de transport. Moteurs. Installation d'une chocolaterie et d'une fabrique de cacao. Examen chimique et microscopique des produits à base de cacao. Règlements officiels. Législation douanière française. Composition et fabrication de quelques préparations diététiques à base de cacao, par le D^r P. ZIPPERER, 1 volume grand in-8° contenant 87 figures dans le texte et 2 planches. Relié 20 fr.

Sucrerie.

Epuraton des jus sucrés par l'électricité par L. QUIVY, électro-chimiste. 1 brochure in-12 3 fr. 50

Saccharimétrie optique.

Exposé élémentaire des principes de saccharimétrie optique, par G. CÉSARO, professeur à l'Université de Liège et P. BUSBY, directeur de l'école sucrière belge. 1 brochure in-8° avec 28 figures dans le texte 2 fr. 50

Aide-mémoire de sucrerie.

Aide-mémoire de sucrerie. Renseignements chimiques, renseignements techniques, renseignements agricoles, par D. SIBERSKY, ingénieur - chimiste, conseil technique de sucrerie et de distillerie. 1 volume in-12, avec de nombreux tableaux. Relié 10 fr.

Industrie sucrière. — Comptabilité.

Monographie comptable d'une fabrique de sucre, organisation, inspection, direction et appropriation de comptabilités sucrières, commissariat de surveillance, par J. CHRYSLER, expert-comptable professeur. 1 volume in-8° 12 fr.

Corps gras.

Corps gras. Huiles, graisses, beurres, cires, par A. RENARD. 1 volume in-8°. 6 fr⁰⁰

Vernis et huiles siccatives.

Vernis et huiles siccatives. Vernis volatils et vernis gras : matières premières, résines, dissolvants, colorants; huiles siccatives, propriétés et applications; travail des huiles à chaud et à froid, fabrication, emploi, essais des différents vernis, par Aca. LIVACHE, ingénieur civil des mines. 1 volume in-12, avec figures dans le texte, relié 10 fr.

Peinture industrielle.

Traité pratique de peinture industrielle. Provenances, fabrication, qualités, défauts et analyse des couleurs. Huiles, siccatifs, essences, vernis. Imitations, de bois et de marbre. Dorure, bronzure. Peintures d'équipages et autres voitures. Procédés nouveaux, par A. SOUBIS, professeur de peinture à l'École industrielle de Louvain, 1 volume grand in-8° contenant plusieurs planches hors texte 15 fr.

Peinture au blanc de zinc.

La peinture au blanc de zinc, son emploi. Formulaire de 100 dosages et préparations, par A. SOUBIS, professeur de peinture à l'École industrielle de Louvain, 1 brochure in-8° 1 fr. 50

Huiles, essences, vernis, couleurs.

Les matières premières employées en imprimerie, art et peinture. Etude préparatoire et emploi des huiles, essences, vernis et couleurs, par RAOUL LEMOINE, ingénieur-chimiste et C^e. DU MANOIR, critique d'art. 1 volume grand in-8° 6 fr.

Matières colorantes artificielles.

Traité pratique des matières colorantes artificielles dérivées du goudron de houille, par A.-M. YULLON, ingénieur chimiste. 1 volume grand in-8°, avec figures dans le texte 20 fr.

Teinture des soies.

Traité de la teinture des soies, précédé de l'histoire chimique de la soie et de l'histoire de la teinture de la soie, par MARIUS MOYRET. 1 volume in-8°. . . 20 fr.

Traité de la Teinture et de l'Impression.

Traité de la teinture et de l'impression des matières colorantes artificielles par J. DEPIERRE.

Première partie : Les couleurs d'aniline. 1 volume grand in-8° contenant 221 échantillons et 12 tableaux, dont 6 avec indication en couleur des réactions caractéristiques. Relié 40 fr.

Deuxième partie : L'alizarine artificielle et ses dérivés. 1 volume grand in-8° contenant 181 échantillons tant imprimés que teints, sur coton, jute, etc., 19 planches hors texte et 108 figures, relié 40 fr.

Troisième partie : Le noir d'aniline, l'indigo naturel, l'indigo artificiel, impression sur laine. 1 volume grand in-8° contenant 176 échantillons, 10 planches hors texte, 51 figures et 1 carte. Relié 35 fr.

Quatrième partie : Couleurs azoïques fixées directement sur la fibre, couleurs azophores, etc., leurs applications sur les divers fibres, genre divers dérivés de ces applications, nouvelles matières colorantes artificielles rouges. 1 volume grand in-8° contenant 200 échantillons tant imprimés que teints, sur coton, laine, jute, soie, etc. et 3 planches hors texte. Relié 35 fr.

Cinquième partie : Nouvelles matières colorantes artificielles, oranges, jaunes, bleues, vertes, violettes, noires, etc. Nouveaux procédés de rouge turc, noir d'aniline, indigo artificiel, viscoses, opaline, gaufrés, traînés, reversibles, enlevages, etc. 1 volume grand in-8° contenant 400 échantillons, tant imprimés que teints, sur coton, laine, soie, papier, cuir, etc., 168 figures et des tableaux intercalés dans le texte et hors texte. Relié 40 fr.

Apprêts des tissus de coton.

Traité des apprêts et spécialement des tissus de coton, blancs, teints et imprimés, par J. DEPIERRE, chimiste manufacturier, 3^e édition française revue, corrigée et considérablement augmentée. 1 fort volume in-8° de 650 pages contenant 112 échantillons de tissus, 20 échantillons sur papier, 281 figures. 20 planches hors texte, une carte spécimen de gravures pour simili-soie, relié. 40 fr.

La Garance.

Dictionnaire bibliographique de la garance, par CLOUET ET DEPIERRE. 1 volume grand in-8°. 10 fr.

Impression et teinture.

L'impression et la teinture des tissus à l'Exposition universelle de 1878. Rapport présenté à la Société industrielle de Rouen, par JOSEPH DEPIERRE, 1 brochure grand in-8°. 3 fr. 20

Fabrication des matières de blanchiment.

Traité de la fabrication des matières de blanchiment. — Chlore et chlorure de chaux. — Liquides de blanchiment. — Ozone. — Peroxyde d'hydrogène. — Peroxyde de sodium. — Persulfate d'ammonium. — Percarbonate de potassium. — Permanganate de potassium. — Permanganate de sodium. — Bioxyde de soufre ou acide sulfureux et sulfites. — Acides hydrosulfureux et hydrosulfites, par V. HORNUNG; traduit de l'allemand par le Dr L. GAUTIER. 1 volume in-8° contenant 240 figures dans le texte. Relié 15 fr.

Dégraissage. — Blanchiment.

Traité pratique du dégraissage et du blanchiment des tissus, des toiles, des échaveaux, de la flotte, etc., ainsi que du nettoyage et du détachage des vêtements et des tentures, par A. GILLET. 1 volume in-8°, avec gravures dans le texte. 5 fr.

Fabrication des tissus imprimés.

Guide pratique de la fabrication des tissus imprimés. Impression des étoffes de soie, par D. KÄPFELIN. 1 volume in-12, avec 12 échantillons et 1 planche. 10 fr.

Machines à laver.

Monographie des machines à laver employées dans le blanchiment, la teinture des fils, échaveaux, chaînes, bobines, le blanchiment et la fabrication des toiles peintes, par JOSEPH DEPIERRE. 1 volume grand in-8°, et atlas de 7 planches 12 fr. 50

Fabrication des cuirs.

Traité pratique de la fabrication des cuirs et du travail des peaux. Tannage, corroyage, hongroyage, mégisserie, chamoiserie, parcheminerie, cuirs, vernis, maroquins, fourrures, courroies, selles, équipements militaires, harnais, théorie du tannage, statistique des cuirs et des peaux, par VILLOX. 1 volume grand in-8° contenant 129 figures dans le texte 18 fr.

Pasteurisation et stérilisation du lait.

Pasteurisation et stérilisation du lait, par le Dr H. DE ROTHSCHILD, lauréat de la Faculté de médecine. 1 volume in-12 avec 33 figures dans le texte. 4 fr. 50.

Fabrication du papier.

Manuel de fabrication du papier, par C. F. CROSS et E.-J. BÉVAN, traduit de l'anglais par L. DESMARETS, directeur des papeteries G. Maillet, à Thiers. 1 volume in-8° avec 32 figures dans le texte et 2 planches hors texte 15 fr.

Fabrication du papier.

Le papier, ou l'art de fabriquer le papier, traduction en français de *Papyrus sive ars conficiendæ Papyri*, par A. BLANCHET, avec le texte en latin de J. Imberdis. 1 volume in-12 imprimé sur papier à la forme. 3 fr.

Fabrication de la cellulose.

Traité pratique de la fabrication de la cellulose, à l'usage des directeurs techniques et commerciaux des fabriques de papier et de cellulose, des chefs d'atelier et des écoles professionnelles, par MAX. SCHUBERT, directeur d'usine, traduit de l'allemand avec notes et additions, par B. BÉBAS, ancien élève de l'École Polytechnique, sous-directeur de la Société des Papeteries du Marais et de Sainte-Marie. 1 vol. in-12 avec de nombreuses figures dans le texte. Relié. 10 fr.